

**DIE ANWENDUNG DER STATISTISCHEN PROZESSANALYSE
DEMONSTRIERT AM BEISPIEL DER
MODELLIERUNG EINES REAKTORS FÜR DIE VINYL-ACETAT-SYNTHESE**

**Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Universität Erlangen-Nürnberg**

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Mahmoud El-Sawi Mohamed Ahmed, El-Sawi

Erlangen 1976

1976 № 232



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0062

DIE ANWENDUNG DER STATISTISCHEN PROZESSANALYSE
DEMONSTRIERT AM BEISPIEL DER
MODELLIERUNG EINES REAKTORS FÜR DIE VINYL-ACETAT-SYNTHESE

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

D O K T O R - I N G E N I E U R

vorgelegt von

Mahmoud El-Sawi Mohamed Ahmed, El-Sawi

Erlangen 1976

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes.



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der Einreichung : 11. Februar 1976.
Tag der Promotion : 3. Mai 1976.
Dekan : Prof. Dr. H. J. Schneider.
Berichterstatter : Prof. Dr. H. Hofmann.
Prof. Dr. S. Peter.
Dr. habil. G. Emig.

1945-1946

- 1. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 2. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 3. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 4. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 5. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 6. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 7. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 8. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 9. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 10. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 11. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 12. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 13. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 14. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 15. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 16. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 17. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 18. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 19. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 20. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 21. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 22. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 23. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 24. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 25. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 26. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 27. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 28. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 29. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 30. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 31. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 32. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 33. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 34. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 35. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 36. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 37. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 38. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 39. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 40. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 41. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 42. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 43. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 44. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 45. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 46. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 47. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 48. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 49. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 50. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 51. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 52. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 53. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 54. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 55. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 56. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 57. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 58. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 59. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 60. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 61. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 62. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 63. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 64. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 65. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 66. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 67. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 68. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 69. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 70. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 71. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 72. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 73. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 74. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 75. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 76. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 77. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 78. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 79. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 80. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 81. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 82. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 83. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 84. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 85. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 86. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 87. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 88. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 89. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 90. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 91. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 92. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 93. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 94. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 95. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 96. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 97. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 98. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 99. 1. 1945 - 1. 1. 1946
- 100. 1. 1945 - 1. 1. 1946

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
<u>Kapitel 1</u>	
Problemstellung und theoretische Grundlagen	
1.1 Problemstellung	3
1.2 Statistisch begründete Auswertungsmethoden	5
1.2.1 Parameterbestimmung	5
1.2.2 Beurteilung der Regressionsergebnisse	9
1.2.3 Modellaufbau und Modellauswahl	13
1.2.4 Versuchsplanung	14
1.2.4.1 Versuchsplanung zur Modell- unterscheidung	15
1.2.4.2 Versuchsplanung zur Parameter- präzisierung	19
1.2.4.3 Versuchsplanung zur simultanen Modellunterscheidung und Para- meterpräzisierung	23
1.3 Zusammenfassung der Vorgehensweise in dieser Arbeit	23
<u>Kapitel 2</u>	
Versuchsanlage und Analystechnik	
2.1 Der Versuchsreaktor	26
2.2 Beschreibung der Versuchsanlage	29
2.2.1 Fließbild	29
2.2.2 Reaktor	33
2.2.3 Katalysator	35
2.2.4 Inbetriebnahme der Anlage	36
2.3 Analyse	38
2.3.1 Problemdarstellung	38
2.3.2 Quantitative Gaschromatographie	39
2.3.3 Analysenbedingungen	41
2.3.4 Bestimmung der Eichfaktoren	41

Kapitel 3

Mathematische Modellierung des Versuchsreaktors

3.1 Einführung	45
3.2 Das Reaktionsmodell	46
3.2.1 Kinetik der heterogen-katalytischen Reaktionen	46
3.2.2 Vinylacetatssynthese	53
3.2.2.1 Allgemeines	53
3.2.2.2 Bisherige Untersuchungsergebnisse	54
3.3 Das Reaktormodell	59
3.3.1 Pseudohomogenes eindimensionales Reaktormodell	60
3.3.2 Prüfung auf Modelladäquatheit	65
3.3.2.1 Einfluß der Film- und Porendiffusion	66
3.3.2.2 Einfluß der axialen Dispersion	75
3.3.2.3 Einfluß der radialen Temperatur- und Konzentrationsprofile	75
3.3.3 Bestimmung des Reaktormodellparameters	79
3.3.3.1 Bestimmung von λ_{eff}	80
3.3.3.2 Bestimmung von α_w	80

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Vorversuche	82
4.1.1 Untersuchung der katalytischen Wirkung der Anlage ohne Zn-acetat	82
4.1.2 Bestätigung des Reaktormodells	82
4.1.3 Parameterermittlung	83
4.1.3.1 Kriterium zur Parameterermittlung	86
4.1.3.2 Rechenprogramm zur Parameterermittlung	87
4.1.3.3 Regressionsergebnisse	90
4.1.3.4 Beurteilung der Regressionsergebnisse	93

Einführung

In den letzten Jahren haben statistische Methoden für die Prozeßanalyse im Bereich des Chemieingenieurwesens immer mehr an Bedeutung gewonnen. Dabei versteht man unter Prozeßanalyse die Anwendung von wissenschaftlichen Methoden zur Erkennung und Definition eines Problems und zur Entwicklung von Vorgehensweisen zur Lösung dieses Problems /48/. Lassen sich bei einem Prozeß die Zusammenhänge zwischen den Prozeßvariablen und den für die Wirtschaftlichkeit interessanten Größen nicht theoretisch auf physikalisch-chemischer Basis ableiten, wie z.B. in chemischen Reaktoren die Zusammenhänge zwischen Temperatur, Druck und Zusammensetzung als Prozeßvariablen und des Umsatzgrades als für die Wirtschaftlichkeit interessanter Größe, so ist man darauf angewiesen, diese Zusammenhänge auf experimenteller Grundlage zu ermitteln. Die Anwendung von statistischen Methoden, die den Fehler in allen bzw. manchen Prozeßvariablen berücksichtigen, bieten bei solchen Ermittlungen folgende Vorteile an:

1. Durch Verwendung von statistisch begründeten Kriterien kann man die experimentellen Untersuchungen so planen, daß mit minimalem Aufwand eine maximale Aussage über das untersuchte System möglich ist.
2. Man kann mit Hilfe statistischer Methoden die ermittelten experimentellen Daten hinsichtlich ihrer Präzision beurteilen und ist damit in der Lage die maximale erreichbare Präzision der Auswertungsergebnisse vorherzusagen.

3. Obwohl die Anwendung von statistischen Methoden bei der Prozeßanalyse nicht immer zur Verbesserung der Präzision der Ergebnisse führt - z.B. wenn experimentelle Daten schon vorliegen - ermöglicht sie aber immer genaue Angaben über die Präzision der Ergebnisse und erlaubt damit zuverlässigere Entscheidungen.

In der vorliegenden Arbeit sollte am Beispiel der Vinylacetatsynthese auf Acetylenbasis der Einsatz dieser statistischen Methoden demonstriert werden mit dem Ziel, ein Reaktionsmodell zu erstellen, das in ein adäquates Reaktormodell eingesetzt die mathematische Beschreibung des betreffenden Reaktors ermöglichen soll.

Kapitel 1

Problemstellung und theoretische Grundlagen

1.1 Problemstellung

Die mathematische Beschreibung von Systemen ist im allgemeinen insofern wichtig, als die dadurch erhaltenen Modelle nicht nur das Verhalten des Systems bei Änderungen - losgelöst von dem realen System und seinen Einschränkungen - beschreiben (Simulation des betreffenden Systems), sondern vor allem Voraussagen über andere noch nicht realisierte Zustände ermöglichen (Planung), oder auch bezüglich bestimmter Zielvorstellungen günstige Zustände des Systems rein rechnerisch auffinden (Optimierung).

Im Chemie-Ingenieur-Wesen stellt die mathematische Beschreibung von chemischen Reaktoren (Reaktormodellierung) eine zentrale Aufgabe dar.

Ein chemischer Reaktor ist ein Apparat, in dem sowohl physikalische Vorgänge (Stoff-, Energie- und Impulstransport), als auch chemische Vorgänge (Stoffumwandlung und Energiebefreiung) ablaufen. Beide Vorgänge sind dabei durch die engen Zusammenhänge zwischen Stoff-, Wärme- und Impulstransport auf der einen und chemischer Reaktion auf der anderen Seite miteinander verknüpft. Oft sind für die mathematische Beschreibung der physikalischen Vorgänge im Reaktor theoretisch begründete Beziehungen vorhanden, für die nur die Parameterwerte mit Hilfe vorhandener Korrelationen zu bestimmen sind (s. 3.3). Dann stellt die Erstellung eines Reaktionsmodells (die mathematische Beschreibung der Stoffumwandlungs- und Energiebefreiungsgeschwindigkeit) hinsichtlich seiner funktionellen Form und seiner Parameterwerte einen Hauptanteil des gesamten Reaktor-

modellierungsproblems dar und ist bisher nur experimentell möglich.

Bei der experimentellen Erstellung eines Reaktionsmodells versucht man im allgemeinen die Struktur und die Parameterwerte des Reaktionsmodells zu finden, die mit Hilfe eines adäquaten Reaktormodells das Verhalten eines Versuchsreaktors möglichst genau beschreiben. Dabei sind die statistisch begründeten Auswertungsmethoden im Vergleich zu den klassischen Auswertungsmethoden zielstrebig und ermöglichen mit minimalem Aufwand eine maximale Aussage über das betreffende System.

Diese Methoden bieten folgende Vorteile:

1. Man kann mit Hilfe dieser Methoden Kriterien formulieren, mit deren Hilfe man unter einer Anzahl rivalisierender Modelle ein vom statistischen Standpunkt aus gesehen bestes Modell erhalten kann. Darüberhinaus kann man die Versuchspunkte nach statistischen Gesichtspunkten so wählen, daß sie möglichst schnell diese Entscheidung ermöglichen.
2. Für ein Reaktionsmodell und bei einer bestimmten Zahl von Versuchen, die statistisch begründet ausgewählt werden können, lassen sich Parameterwerte finden, die von der Statistik her als die "besten" zu betrachten sind. Dabei kann auch die Zuverlässigkeit dieser Parameterwerte quantitativ angegeben werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, einen technischen Reaktor zur Herstellung von Vinylacetat durch die mit Zn-acetat auf Aktivkohle katalysierte Reaktion zwischen Acetylen und Essigsäure in der Dampfphase mathematisch zu beschreiben.

Zur Lösung dieser Aufgabe gehört - wie es oben erwähnt wurde - die experimentelle Erstellung eines Reaktionsmodells für diese Reaktion.

Die dazu benötigten kinetischen Meßdaten wurden mit Hilfe eines integralen Versuchsreaktors ermittelt. Bei der Auswertung dieser Meßdaten sollen ausschließlich statistisch begründete Auswertungsmethoden verwendet werden. Es sollen deshalb in den nächsten Unterkapiteln zunächst die theoretischen Grundlagen zu diesen Verfahren diskutiert werden.

1.2 Statistisch begründete Auswertungsmethoden

1.2.1 Parameterbestimmung

Bei der Verwendung statistisch begründeter Auswertungsmethoden geht man davon aus, daß die abhängigen Variablen des betreffenden Systems (Systemantwort) Zufallsvariablen sind (hier mit Y bzw. $\underline{Y}$ für Systeme mit Einfach- bzw. Mehrfachantwort bezeichnet). Dabei sind die Parameterwerte $\underline{\beta}$ eines Modells, das die wahre Abhängigkeit der Systemantwort von den Einstellvariablen ($\underline{X}$)¹) darstellt (Gl. 1.2.1-1), als zusätzliche Verteilungsparameter der Systemantwort zu betrachten.

$$\begin{array}{ll} \eta = f(\underline{x}, \underline{\beta}) & (1.2.1-1 \text{ a}) \\ \text{bzw.} & \underline{\eta} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{\beta}) \quad (1.2.1-1 \text{ b}) \end{array}$$

Damit besteht hier die Aufgabe darin, aus Meßdaten Schätzwerte für die verschiedenen Verteilungsparameter der Systemantwort durch Verwendung geeigneter Schätzfunktionen zu

¹) Die Einstellvariablen sind hier als deterministische Größen betrachtet. $\underline{X}$ ist die Matrix der Einstellvariablen für alle Versuche.

bestimmen. Für eine Gesamtübersicht des Problems der Parameterermittlung aus Meßdaten kann hier auf Emig, Hoffmann, Hofmann /34 / verwiesen werden. Speziell für Mehrfachantworten - auch unter Berücksichtigung von Differentialgleichungssystemen als Modelle, wie es bei kinetischen Untersuchungen oft der Fall ist - hat Emig / 31 / eine Übersicht vorgestellt. Eine gedrängte Zusammenfassung aller z.Zt. verfügbaren Kriterien zur Parameterschätzung bei Mehrfachantworten (r Antworten) mit den entsprechenden unterschiedlichen Voraussetzungen ist in Tabelle 1.2.1-1 angegeben / 30 /.

Tabelle 1.2.1-1

Kriterien für die Parameterschätzung bei Mehrfachantworten /30/.

Allgemeine Annahmen: $\varepsilon_{iu} \sim N(0, \sigma_{iu}^2)$

$E(\varepsilon_{iu} \varepsilon_{jv}) = \sigma_{uv} \delta_{ij}$

Kriterien	Annahmen
$\chi_1^2 = \sum_{u=1}^r \sum_{v=1}^r \sigma_{uv} \left[\sum_{i=1}^n (y_{iu} - \eta_{iu})(y_{iv} - \eta_{iv}) \right]$	alle σ_{uv} bekannt; nicht notwendigerweise null
$\chi_2^2 = \sum_{u=1}^r \frac{1}{\sigma_{uu}} \sum_{i=1}^n (y_{iu} - \eta_{iu})^2$	σ_{uu} bekannt; $\sigma_{uv} = 0; u \neq v$
$\chi_3^2 = \sum_{u=1}^r \sum_{i=1}^n (y_{iu} - \eta_{iu})^2$	$\sigma_{uu} = \sigma^2; \sigma_{uv} = 0; u \neq v$
$\chi_4^2 = \sum_{u=1}^r \ln \sum_{i=1}^n (y_{iu} - \eta_{iu})^2$	σ_{uu} unbekannt; $\sigma_{uv} = 0; u \neq v$
$\chi_5 = \det(D)$	alle σ_{uv} unbekannt; nicht notwendigerweise null
$\chi_6 = \det(\underline{D}) \stackrel{!}{=} \min_{\underline{\beta}, \underline{\gamma}_m}$	alle σ_{uv} unbekannt; nicht notwendigerweise null; wenige fehlende Meßwerte
$\chi_7 = \prod_{u=1}^r (c_{uu})^{n_u/2}$	σ_{uu} unbekannt; $\sigma_{uv} = 0; u \neq v$; viele fehlende Meßwerte

Dabei können die Vorgehensweisen bei der Parameterermittlung nach einem dieser Kriterien (Parametermittlung durch Regression) je nach dem behandelten Fall stark unterschiedlich sein. Ist das Modell (Gl. 1.2.1-1) bezüglich der Parameter linear, kann man durch Lösung eines Satzes linearer Normalgleichungen ($\frac{\partial \psi_j}{\partial \underline{\beta}} = 0$)

Parameterschätzwerte ($\underline{\beta}$) erhalten, die das Kriterium erfüllen (lineare Regression (LR)). Ist das Modell dagegen nichtlinear ergibt sich ein System nichtlinearer Normalgleichungen, das nur durch Verwendung iterativer Methoden zu lösen ist (nichtlineare Regression (NLR)). Da aber die iterative Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems von ähnlichem Schwierigkeitsgrad ist, wie eine direkte Minimumsuche anhand des ursprünglichen Kriteriums (ψ_j), zieht man in der Regel den letzteren Weg vor. Damit stellt sich die nichtlineare Regression als ein Optimierungsproblem mit ψ_j als Zielfunktion und $\underline{\beta}$ als Variablen dar. In / 52 / ist ausführlich über Optimierungsverfahren berichtet, die sich besonders für die Minimierung von Quadratsummen nichtlinearer Funktionen eignen. Die in Tabelle 1.2.1-1 aufgezeigten Kriterien sind zunächst für algebraische Modelle abgeleitet worden. Die Ableitung dieser Kriterien ist in / 34 / dargestellt.

Im Prinzip können alle Parameterbestimmungsmethoden, wie sie für den Fall von Modellen in Form algebraischer Gleichungen in der Literatur vorgestellt sind, auch auf den Fall der Modelle in Form von Differentialgleichungen angewendet werden, da sobald eine Lösung des Differentialgleichungssystems existiert, keine prinzipiellen Unterschiede zwischen beiden Problemen bestehen. Das Problem ist in Tabelle 1.2.1-2 für den allgemeinen Fall und auch für den Fall der Ermittlung von kinetischen Parametern

Tabelle 1.2.1-2

Parameterermittlung für Modelle in Form von Differentialgleichungssystemen

Der Zustandsvektor	Allgemeine Problemstellung	Gl.-Nr.	Problemstellung b. Auswertung v. kin. Meßdaten aus e. Integralrea
Die Zustandsgleichung	$\begin{bmatrix} \dot{\eta}_1 \\ \vdots \\ \dot{\eta}_r \end{bmatrix} = \underline{f}(\underline{\eta}, \underline{a})$	1.2.1-2	$\begin{bmatrix} \eta \\ \xi \end{bmatrix}^T$
Die Anfangsbedingungen	$\underline{\eta}(0) = \underline{\eta}^0$	1.2.1-3a	$\frac{d\eta}{dz} = f_1(\eta, \xi, \underline{a})$
Die Antwortgleichung	$\underline{h} = \underline{h}(\underline{\eta})$	1.2.1-3b	$\frac{d\xi}{dz} = f_2(\eta, \xi, \underline{a})$
Der Beobachtungsvektor	$\underline{z}_1 = \begin{bmatrix} \bar{y}_{11} \\ \vdots \\ \bar{y}_{ir} \end{bmatrix}$ bei $z_i, i=1, \dots, n_v$	1.2.1-4	$T = T^0: \eta$ $c = c^0: \xi$
Vorschrift für die Parameterbestimmung (z.B. gewichtete Quadratsummenminimierung)	$\sum_{i=1}^{n_v} (\underline{y}_i - \underline{h}_i)^T \sum_u^{-1} (\underline{y}_i - \underline{h}_i) = \text{Min}$	1.2.1-5	$\begin{bmatrix} T_1 \\ c_1 \end{bmatrix}$ bei $z_i, i=1, \dots, n_v$ $z_i = \text{Koerd. i. axialer Richt.}$
		1.2.1-6	$\sum_{i=1}^{n_v} \frac{(\underline{y}_i - \underline{h}_i)^2}{\sigma_i^2} = \text{Min}$ wobei $\sigma_i^2 = 0$

1) Es wird angenommen, daß die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches m.H. der Konzentration einer Komponente beschrieben werden kann.

2) Es wird angenommen, daß d.Reakt. m.einem homog.bzw.pseudohomog. eindim.Mod. beschrieben werden kann.

aus Meßdaten, die in einem Integralreaktor ermittelt wurden, in Form von Gleichungen formuliert.

Nun gibt es außer den Methoden, die man bei algebraischen Modellen verwendet, Vorgehensweisen, die nur für Modelle in Form von Differentialgleichungen zu verwenden sind. Die Methode der Quasilinearisierung (QL) und ihre Modifikationen sind in diesem Zusammenhang mehrmals verwendet worden /7,20,23,24,25,30,69,83,90/.

In /35/ vergleichen Emig und Köppner unter Anwendung einer "data perturbation" für ein reales Regressionsproblem zwischen den QL- und NLR-Methoden bei der Parameterermittlung in kinetischen Untersuchungen und kommen zu folgendem Ergebnis:

1. Bei den Methoden der NLR ist im Gegensatz zur QL die Stabilität sichergestellt, bei größeren Auslenkungen scheitern diese Methoden aber wegen der zu geringen Konvergenzgeschwindigkeit. Konvergiert aber die QL - durch Modifikation - dann konvergiert sie sehr schnell.
2. Die Methode der NLR ist vom Programmieraufwand her im Vergleich zur QL attraktiver.

Emig gibt damit bei Problemen mit geringer Dimension der NLR den Vorzug /30/.

1.2.2 Beurteilung der Regressionsergebnisse

Bei der Analyse eines Systems ist die Ermittlung von Schätzwerten für die Modellparameter nur einer von zwei notwendigen und gleich bedeutenden Schritten. Einer Parameterbestimmung sollte immer eine Analyse der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der ermittelten Parameterwerte folgen. Angaben von Parameterwerten sind von geringer

Aussagekraft, wenn nicht zugleich etwas über ihre Zuverlässigkeit ausgesagt werden kann. Dies kann durch die Angabe von Vertrauensintervallen und Vertrauensbereichen geschehen. Besonders wichtig sind diese Angaben im Falle eines mechanistischen - fast immer nichtlinearen - Modells, in dem die Parameter als physikalische Größen zu interpretieren sind.

Für eine ausführliche Beschreibung und Diskussion von Vertrauensintervallen und -bereichen für Parameter in algebraischen Gleichungen kann an dieser Stelle auf Emig, Hoffmann und Hofmann / 34 / verwiesen werden. Eine gestraffte Zusammenfassung wird in Tabelle 1.2.2-1 und in Abb. 1.2.2-1 gezeigt.

Tabelle 1.2.2-1

Die verschiedenen Arten von Vertrauensintervallen und
-bereichen /30/

Die verschiedenen Zuverlässigkeitsmaße	Linearer Fall	Nichtlinearer Fall
Individuelle Vertrauensintervalle	$\hat{b}_k - \sqrt{c_{kk}} \cdot U \cdot t_Y(n-p) \leq b_k \leq \hat{b}_k + \sqrt{c_{kk}} \cdot U \cdot t_Y(n-p)$	Durchstoßpunkt der Koordinatenachsen durch die Vertrauensbereichsoberfläche
Tangentialebenen-vertrauensintervalle	$\hat{b}_k - \sqrt{p \cdot c_{kk} \cdot s^2 \cdot U \cdot F_Y(p, n-p)} \leq b_k \leq \hat{b}_k + \sqrt{p \cdot c_{kk} \cdot s^2 \cdot U \cdot F_Y(p, n-p)}$	—
Gemeinsamer Vertrauensbereich	$(b - \hat{b})^T \cdot C^{-1} \cdot (b - \hat{b}) \leq p \cdot s^2 \cdot U \cdot F_Y(p, n-p)$	$S_{E_Y}(b) = S_U(\hat{b}) \cdot \left\langle 1 + \frac{p}{n-p} \cdot F_Y(p, n-p) \right\rangle$

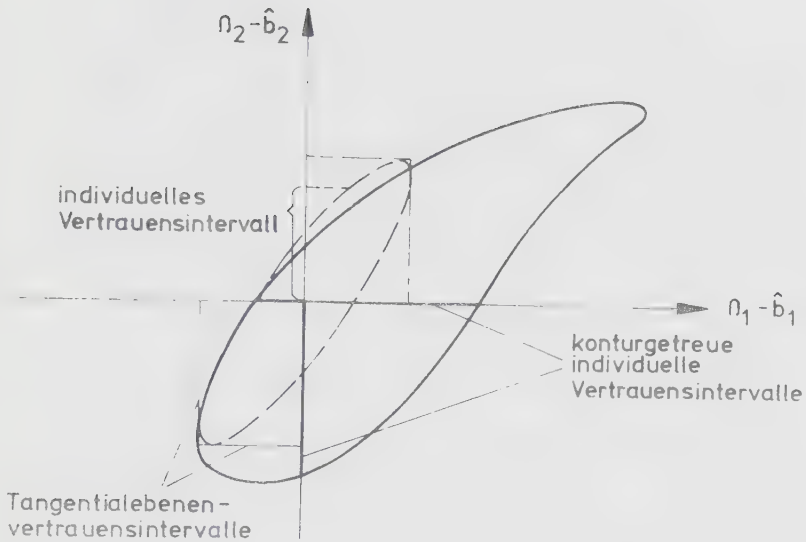


Abb. 1.2.2-1: Vertrauensintervalle und -bereiche für den linearisierten und nichtlinearen zweidimensionalen Fall /30/.

- konturgetreuer gemeinsamer Vertrauensbereich (nichtlineares Modell)
- gemeinsame Vertrauensbereichsellipse (linearisiertes Modell)

Wie der Tabelle 1.2.2-1 zu entnehmen ist, bestimmt im linearen oder linearisierten Fall die Matrix der Form $\underline{C}$ (Präzisionsmatrix) Größe bzw. Größe und Form der linearisierten Vertrauensintervalle und -bereiche.

Liegt ein Differentialgleichungssystem als Modell vor, dann muß eine Matrix gefunden werden, die der Matrix $\underline{C}$ entspricht, um diese Beziehungen dann auch für diesen

Fall einsetzen zu können. Rosenbrock und Storey / 85 / stellen eine Methode vor, in der eine Matrix $\underline{P}$ berechnet werden kann, die zu der Präzisionsmatrix $\underline{C}$ exakt korrespondiert. Die Gleichungen zur Berechnung der Matrix $\underline{P}$ sind in Tabelle 1.2.2-2 dargestellt. Auch für die Berechnung der konturgetreuen Vertrauensintervalle und -bereiche kann man, wenn man Modelle in Form von Differentialgleichungen hat, die in Tabelle 1.2.2-1 für algebraische Modelle angegebenen Beziehungen einsetzen. Der Nachteil dabei ist, daß für die entsprechenden Quadratsummen zur Bestimmung der Konturlinien die Lösung der Differentialgleichungen numerisch berechnet werden müssen, was den Rechenaufwand mitunter sehr stark erhöht / 30 /.

Der Einsatz dieser Methode wurde zum ersten Mal von Heineken et al. / 44 / demonstriert. Seinfeld und Gavalas / 90 /, Ravimohan et al. / 84 / und Emig / 30 / haben diese Methode zur Beurteilung der Regressionsergebnisse verwendet.

Tabelle 1.2.2-2

Berechnung der Präzisionsmatrix $\underline{P}$ bei Modellen in Form von Differentialgleichungssystemen

das Modell:

$$\frac{d\underline{x}}{dz} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{\theta}, z); \underline{x}(0) = \underline{c} \quad (1.2.2-1)$$

Vorgehensweise:

$$\underline{A} = (A_{uv}) = \frac{\partial}{\partial x_v} f_u(\underline{x}, \underline{\hat{b}}, z) \quad \begin{matrix} u = 1, \dots, r \\ v = 1, \dots, r \end{matrix} \quad (1.2.2-2)$$

$$\underline{B} = (B_{uk}) = \frac{\partial}{\partial \theta_k} f_u(\underline{x}, \underline{\hat{b}}, z) \quad \begin{matrix} u = 1, \dots, r \\ k = 1, \dots, p \end{matrix} \quad (1.2.2-3)$$

$$\frac{d\underline{M}}{dz} = \underline{A}(z) \underline{M} + \underline{B}(z); \underline{M}(0) = \underline{0} \quad (1.2.2-4)$$

$$\underline{M}_1 = \underline{M}(z_1)$$

$$\underline{G}_i = \underline{G}(\underline{z}_i) = (G_{ju}) = \left(\frac{\partial}{\partial \underline{x}_u} h_j [\underline{x}(\underline{b}, \underline{z}_i)] \right)$$

$$\begin{matrix} j = 1, \dots, n \\ u = 1, \dots, r \end{matrix} \quad (1.2.2-5)$$

$$\underline{H} = \sum_{i=1}^n \underline{M}_i^T \underline{G}_i^T \underline{\Sigma}_u^{-1} \underline{G}_i \underline{M}_i \quad (1.2.2-6)$$

$$\underline{P} = \underline{H}^{-1} \quad (1.2.2-7)$$

1.2.3 Modellaufbau und Modellauswahl

Für die Anwendung der in den Paragraphen 1.2.1 und 1.2.2 erwähnten Methoden wird vorausgesetzt, daß ein Modell vorhanden ist, das die wahre Abhängigkeit der abhängigen Variablen von den Einstellvariablen beschreibt. In der Praxis ist dies aber kaum zu erwarten. Vielmehr begegnet man in der Regel einem der folgenden Fälle:

1. Unter mehreren vorhandenen plausiblen Modellen muß man eine Modellauswahl treffen.
2. Man muß versuchen von einem anfänglich postulierten mechanistischen Modell durch einen gezielten schrittweisen Aufbau zu einem adäquaten Modell zu gelangen.
3. Bei fehlenden Anhaltspunkten hinsichtlich des funktionellen Zusammenhangs zwischen den abhängigen Variablen und den Einstellvariablen muß man sich mit einem rein empirischen Modell - gewöhnlich in Form eines Polynoms - begnügen.

Während es sich beim dritten Fall offensichtlich um eine schrittweise auf- und abbauende multiple Regression /33/ handelt, versucht man bei den anderen Fällen ausgehend von den erhaltenen Meßergebnissen, mehr Information über

die funktionelle Abhängigkeit der abhängigen Variablen von der Einstellvariablen zu gewinnen. Das kann durch die Antwortflächenerforschung durch kanonische Analyse und durch die Verwendung modellfremder und modelleigener Diagnoseparameter erreicht werden. Beide Methoden sind in / 33 / ausführlich behandelt. Eine andere Möglichkeit dazu ist die Verwendung statistisch begründeter Modell-diskriminierungskriterien (s. 1.2.4.1).

1.2.4 Versuchsplanung

In den vorangehenden Paragraphen wurde immer davon ausgegangen, daß eine Stichprobe von Beobachtungen der abhängigen Variablen zusammen mit den entsprechenden Einstellwerten der unabhängigen Variablen vorlag, unabhängig davon, welche Überlegungen zu den jeweiligen Einstellungen der unabhängigen Variablen (Versuchspunkte) führten. Diese Überlegungen beruhen ganz allgemein darauf, daß man mit wenig Aufwand (möglichst geringer Zahl an Versuchen) möglichst viel Information über den untersuchten Prozeß zu bekommen versuchen muß.

Unter Versuchsplan versteht man die Auswahl der Einstellvariablen und deren Einstellungen und die Auswahl der zeitlichen Reihenfolge der Versuche; dabei ist natürlich darauf zu achten, daß die Werte der unabhängigen Variablen - z.B. durch technologische Grenzen, Sicherheitsforderungen ... u.ä. - auf bestimmte Bereiche beschränkt sind.

Versuchsplanung - die Erstellung von Versuchsplänen - kann verschiedene Ziele haben. Unter anderem spricht man von:

1. Versuchsplanung zur Modellunterscheidung.
2. Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung.

3. Versuchsplanung zur simultanen Modellunterscheidung und Parameterpräzisierung.

Für eine Gesamtübersicht der Versuchsplanung kann hier auf Emig, Hoffmann, Hofmann / 34/ verwiesen werden.

1.2.4.1 Versuchsplanung zur Modellunterscheidung

Die Versuchsplanung zur Modellunterscheidung hat das Ziel, mit möglichst wenig Versuchen unter einer Reihe von Modellen das vom statistischen Standpunkt aus gesehen beste auszuwählen. Man geht hier davon aus, daß nur in bestimmten kritischen Bereichen der unabhängigen Versuchsvariablen eine Unterscheidung zwischen zwei oder mehreren Modellgleichungen erreicht werden kann.

Für die Unterscheidung zwischen zwei Modellen der Form:

$$\text{Modell 1: } \eta_1 = f_1(\underline{x}_1, \underline{\beta}_1) \quad (1.2.4.1-1 \text{ a})$$

$$\text{Modell 2: } \eta_1 = f_2(\underline{x}_1, \underline{\beta}_2) \quad (1.2.4.1-1 \text{ b})$$

geben Hunter und Reiner / 57/ für die Bestimmung des $(n + 1)$ -ten Versuchspunktes ein Kriterium an, das in einer vereinfachten Form lautet:

$$\phi = (f_1(\underline{x}_{n+1}, \underline{\beta}_1^{(n)}) - f_2(\underline{x}_{n+1}, \underline{\beta}_2^{(n)})) \stackrel{!}{=} \max_{\underline{x}} \quad (1.2.4.1-2)$$

Die zur Verwendung dieses Kriteriums gehörenden Voraussetzungen sind:

1. Nur eines der beiden vorgeschlagenen Modelle ist korrekt.
2. Die zugehörigen Beobachtungen

$$y_i = \eta_i + \epsilon_i \quad i = 1, \dots, n$$

sind normalverteilt und unabhängig und haben eine konstante Varianz σ^2 .

Um auf die vereinfachte Form des Kriteriums (Gl. 1.2.4.1-2) zu kommen, nimmt man weiter an, daß

$$\underline{b}_1^{(n+1)} \approx \underline{b}_1^{(n)} \quad (1.2.4.1-3 \text{ a})$$

$$\text{und } \underline{b}_2^{(n+1)} \approx \underline{b}_2^{(n)} \quad (1.2.4.1-3 \text{ b})$$

ist.

Eine Verallgemeinerung des Kriteriums von Hunter und Reiner auf den Fall beliebig vieler rivalisierender Modelle gelang Box und Hill / 12 / unter Benutzung der Informationstheorie. Während die Methode von Hunter und Reiner, die Größe des Fehlers in der Schätzfunktion Y , die man zur Berechnung der Differenzfunktion ϕ benutzt, nicht berücksichtigt, gehen bei dem Kriterium von Box und Hill die Varianzen der berechneten Antworten in die Rechnung ein. Das Kriterium von Box und Hill zur Unterscheidung zwischen q rivalisierenden Modellen lautet:

$$D_0 = \sum_{\ell=1}^{q-1} \frac{1}{\ell} \sum_{j=\ell+1}^q \frac{1}{j} p_{\ell}^{(n)} p_j^{(n)} \frac{(\sigma_{\ell}^2 - \sigma_j^2)^2}{(\sigma_{\ell}^2 + \sigma_{\ell}^2)(\sigma_{\ell}^2 + \sigma_j^2)} +$$

$$+ (\hat{y}_{n+1,\ell} - \hat{y}_{n+1,j})^2 \left(\frac{1}{\sigma_{\ell}^2 + \sigma_{\ell}^2} + \frac{1}{\sigma_{\ell}^2 + \sigma_j^2} \right) \stackrel{!}{=} \max_{\underline{x}}$$

(1.2.4.1-4)

Hierbei ist

$p_\ell^{(n)}$ a-priori-Wahrscheinlichkeit, verbunden mit dem Modell(ℓ), bevor der (n+1)-te Versuch durchgeführt wurde.

σ^2 die Varianz der als normalverteilt angenommenen Variablen Y_{n+1} , ($E(Y_{n+1}) = \eta_{n+1}$).

σ_ℓ^2 die Varianz der als normalverteilt angenommenen Variablen $Y_{n+1,\ell}$, ($E(Y_{n+1,\ell}) = \eta_{n+1}$).

Als Schätzwert für σ_ℓ^2 gilt:

$$s_\ell^2 = \underline{j}_{n+1,\ell}^T (\underline{J}_\ell^T \underline{J}_\ell)^{-1} \underline{j}_{n+1,\ell} \cdot \sigma^2$$

wobei

$$\underline{J}_\ell = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_\ell(\underline{x}_1, \underline{\beta}_\ell)}{\partial \underline{\beta}_{1,\ell}} & \dots & \frac{\partial f_\ell(\underline{x}_1, \underline{\beta}_\ell)}{\partial \underline{\beta}_{p_\ell,\ell}} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_\ell(\underline{x}_n, \underline{\beta}_\ell)}{\partial \underline{\beta}_{1,\ell}} & \dots & \frac{\partial f_\ell(\underline{x}_n, \underline{\beta}_\ell)}{\partial \underline{\beta}_{p_\ell,\ell}} \end{bmatrix} \quad (1.2.4.1-5)$$

$\underline{\beta}_\ell = \hat{\underline{b}}_\ell$

und

$$\underline{j}_{n+1,\ell}^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_\ell(\underline{x}_{n+1}, \underline{\beta}_\ell)}{\partial \underline{\beta}_{1,\ell}} & \dots & \frac{\partial f_\ell(\underline{x}_{n+1}, \underline{\beta}_\ell)}{\partial \underline{\beta}_{p_\ell,\ell}} \end{bmatrix} \quad \underline{\beta}_\ell = \hat{\underline{b}}_\ell$$

(1.2.4.1-6)

Nachdem der (n+1)-te Versuch durchgeführt ist, kann man die mit dem Modell (ℓ) verbundene a-posteriori-Wahrscheinlichkeit

nach folgender Beziehung rechnen

$$p_{\ell}^{(n+1)} = p_{\ell}^{(n)} p_{\ell} / \sum_{\ell=1}^q p_{\ell}^{(n)} p_{\ell} \quad (1.2.4.1-7)$$

p_{ℓ} ist dabei die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für y_{n+1} bei einem Modell (ℓ) und berechnet sich zu

$$p_{\ell} = p_{\ell}(y_{n+1} | \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma^2 + \sigma_{\ell}^2)}} \exp \left[-\frac{1}{2(\sigma^2 + \sigma_{\ell}^2)} (y_{n+1} - \hat{y}_{n+1,\ell})^2 \right] \quad (1.2.4.1-8)$$

Bei der Verwendung dieses Kriteriums nimmt man normalerweise an, daß $p_1^{(0)} = p_2^{(0)} = \dots = p_q^{(0)} = 1/q$ sind.

Man führt dann solange geplante Versuche durch bis für ein Modell (ℓ) p_{ℓ} alle anderen p_j ($j = 1, \dots, q; j \neq \ell$) überwiegt. In diesem Fall wird das Modell (ℓ) als korrekt bezeichnet. Für den Fall $q = 2$, reduziert sich das Kriterium von Box und Hill zu

$$D_{12} = \frac{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)^2}{(\sigma^2 + \sigma_1^2)(\sigma^2 + \sigma_2^2)} + (\hat{y}_{n+1,1} - \hat{y}_{n+1,2})^2$$

$$\left(\frac{1}{(\sigma^2 + \sigma_1^2)} + \frac{1}{(\sigma^2 + \sigma_2^2)} \right) \stackrel{!}{=} \max_x \quad (1.2.4.1-9)$$

sind noch zusätzlich die Varianzen der Regressionswerte für die vorausberechnete Antwort $y_{n+1,\ell}$ gleich, so reduziert sich dieses Kriterium zu dem von Hunter und Reiner (Gl. 1.2.4.1-2).

Für den Fall eines Systems mit Mehrfachantwort geben Hill und Hunter /46/ ein Versuchsplanungskriterium zur Modellunterscheidung an, das als Verallgemeinerung des Kriteriums von Box und Hill gilt. Die Verwendung des Kriteriums von Box und Hill in /21/ und Hill und Hunter in /22/ hat gezeigt daß die Unterscheidung nicht automatisch vor sich gehen kann. Die Entscheidung zugunsten eines Modells wurde als stark abhängig von den Vorversuchen¹⁾ gefunden.

1.2.4.2 Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung

Hier hat die Versuchsplanung das Ziel, für ein adäquates Modell eine im statistischen Sinn möglichst zuverlässige Parameterschätzung zu erreichen. Eine ausführliche Behandlung dieses Problems unter Berücksichtigung von Modellen in Form von Differentialgleichungen ist in /30/ zu finden. Während es in der Versuchsplanung für lineare Modelle einheitliche Vorschriften gibt (z.B. Faktorpläne /34/) hat der Versuchsplan im nichtlinearen Fall je nach Modell gänzlich unterschiedliche Gestalt. Dabei beinhaltet jeder Versuchsplan die Optimierung eines bestimmten Bewertungskriteriums, das mathematisch als Zielfunktion formulierbar sein muß. Da die zu optimierende Zielfunktion aber fast immer von den Modellparametern abhängt, die man gerade mit Hilfe des Versuchsplans möglichst genau bestimmen möchte, werden, um dennoch rechnen zu können, diese Parameterwerte durch entsprechende Schätzwerte ersetzt.

Plant man - aufbauend auf diese Schätzwerte - alle benötigten Versuche auf einmal, so spricht man von simultaner Versuchsplanung. Wechselt man dagegen ständig zwischen Planung eines Experimentes, Durchführung des Experiments und erneuter Parameterschätzung ab, indem man - ausgehend von Startschätzwerten - die jeweils aktuellen

¹⁾ Unter Vorversuche versteht man die Versuche, die vor den geplanten Versuchen durchgeführt wurden. Für sie gilt

$$p_1 = p_2 = \dots p_q = 1/q.$$

Schätzwerte verwendet, so spricht man von sequentieller Versuchsplanung. Es ist dabei zu bemerken, daß bei sequentieller Versuchsplanung ein Maximum an Information zur Planung des jeweils nächsten Versuchs ausgenutzt wird.

Die Bewertungskriterien für die Versuchsplanung zur Parameterpräzisierung lassen sich aus folgenden Zielsetzungen ableiten / 30 /.

1. Möglichst kleiner konturgetreuer gemeinsamer Vertrauensbereich.
2. Möglichst sphärischer konturgetreuer gemeinsamer Vertrauensbereich.
3. Möglichst kleines gemeinsames Vertrauensbereichshyperellipsoid der Modellparameter.
4. Möglichst sphärisches gemeinsames Vertrauensbereichshyperellipsoid.
5. Eine Kombination von 1. und 2.

Es ist jedoch üblich, daß man sich wegen des Rechenaufwandes auf die Versuchsplanungskriterien beschränkt, die auf den gemeinsamen Vertrauensbereich der Parameter im linearisierten Modell einwirken.

Zur mathematischen Formulierung der Kriterien legt man - bei Modellen in Form algebraischer Gleichungen - die Beziehung für ein gemeinsames Vertrauensbereichshyperellipsoid zugrunde / 30 /.

$$(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{b}})^T (\underline{\underline{V}}(\underline{\underline{b}}))^{-1} (\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{b}}) = \varphi \quad (1.2.4.2-1)$$

wobei die Konstante φ von der Zahl der Freiheitsgrade, dem Wahrscheinlichkeitsniveau und der Fehlervarianz σ^2 abhängt.

Gleichung 1.2.4.2-1 gilt für lineare Modelle und auch für linearisierte Modelle, die als Näherung für nichtlineare Modelle eingesetzt werden. Dabei errechnet sich die Varianz-Kovarianz-Matrix der Parameter ($\underline{v}(\underline{b})$) in dem linearen Fall zu:

$$\underline{v}(\underline{b}) = (\underline{x}^T \underline{x})^{-1} \sigma^2 \quad (1.2.4.2-2)$$

bzw. in dem linearisierten Fall

$$\underline{v}(\underline{b}) = (\underline{j}^T \underline{j})^{-1} \sigma^2 \quad ^1) \quad (1.2.4.2-3)$$

Box und Lucas / 13 / schlagen dann als Kriterium der Versuchsplanung die Maximierung von $\det ((\underline{v}(\underline{b}))^{-1})$ oder $\det (\underline{x}^T \underline{x})$ bzw. $\det (\underline{j}^T \underline{j})$ vor. Dieses Kriterium (Determinanten-Kriterium) strebt damit ein möglichst kleines gemeinsames Vertrauensbereichshyperellipsoid an. Hosten / 54 / gibt dagegen ein Kriterium an, das sicherstellt, daß das Vertrauensbereichshyperellipsoid durch die geplanten Versuche in Richtung seiner größten Hauptachse am stärksten gestaucht wird, um einen möglichst sphärischen gemeinsamen Vertrauensbereich zu erhalten. Das entspricht der Maximierung des kleinsten Eigenwerts der Matrix $(\underline{v}(\underline{b}))^{-1}$. Dieses Kriterium wird als "Form-Kriterium" bezeichnet. Die Wirkungsweise von Determinanten- und Formkriterium auf den gemeinsamen Vertrauensbereich ist in Abb. 1.2.4.2-1 dargestellt.

Analog zur Gl. 1.2.4.2-1 kann für das gemeinsame Vertrauensbereichshyperellipsoid für den Fall von Modellen in Form von Differentialgleichungssystemen und bei Mehrfachantworten folgende Beziehung formuliert werden / 85 /

$$(\underline{\beta} - \underline{b})^T \underline{H} (\underline{\beta} - \underline{b}) = \hat{\varphi} \quad (1.2.4.2-4)$$

wobei die Matrix $\underline{H}$ die Form und Größe des Vertrauensbereichs bestimmt; sie ist nach der Methode von Rosenbrock

¹⁾

$$J_{1k} = \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial \beta_k} \right), \quad \eta_1 = f(\underline{x}_1, \underline{\beta})$$

und Storey zu berechnen (s. 1.2.2).

Das Determinanten- bzw. Formkriterium lautet damit für diesen Fall

$$\det(\underline{H}) \stackrel{!}{=} \max_{\underline{x}} \quad (1.2.4.2-5)$$

bzw.

$$\lambda_{\min}(\underline{H}) \stackrel{!}{=} \max_{\underline{x}} \quad (1.2.4.2-6)$$

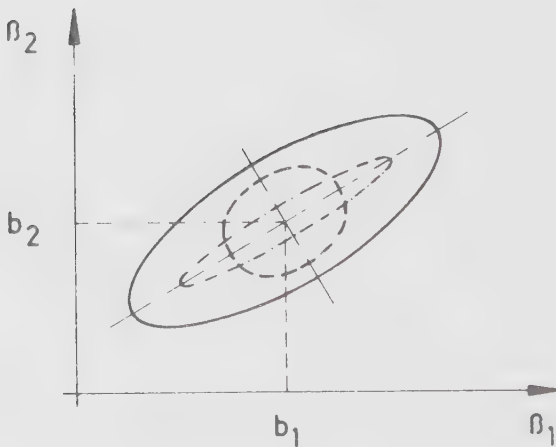


Abb. 1.2.4.2-1: Wirkungsweise von Determinanten- und Formkriterium auf den gemeinsamen Vertrauensbereich bei der Versuchsplanung /30/.

1.2.4.3 Versuchsplanung zur simultanen Modellunterscheidung und Parameterpräzisierung

Da es in der Praxis oft der Fall ist, daß man sowohl unter mehreren möglichen Modellen das am besten zutreffende auszuwählen hat, gleichzeitig aber auch möglichst präzise Parameterschätzwerte zu bestimmen bestrebt ist, geben Hill, Hunter und Wichern / 47 / ein Kriterium an, das beide Ziele bei der Versuchsplanung vereint.

Das Kriterium lautet:

$$C = w_1 D + w_2 \Delta \stackrel{!}{=} \max_x \quad (1.2.4.3-1)$$

wobei D ein Maß für die Schärfe der Modellunterscheidung, Δ ein Maß für die Präzision bei der Parameterermittlung darstellen. w_1 und w_2 sind nichtnegative Gewichte, deren Werte sich mit fortschreitender Versuchszahl ändern, je nachdem ob Modellunterscheidung oder Parameterpräzisierung stärker gewichtet werden sollen.

In / 34 / ist dieses Kriterium ausführlich behandelt, wobei einige Anwendungsbeispiele gegeben sind.

1.3 Zusammenfassung der Vorgehensweise bei dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, wie es bei kinetischen Untersuchungen fast immer der Fall ist, daß Versuchsplanung gleich am Beginn einer Untersuchung nicht optimal ist. Abgesehen von dem Informationszustand bezüglich des Reaktionsmodells - ob z.B. ein adäquates Modell bekannt ist - waren Vorversuche dazu notwendig, die bei der Ableitung des Reaktormodells zur Beschreibung des Versuchereaktors eingeführten Annahmen (z.B. die Annahme von Pseudo-homogenität) zu prüfen.

Eine Modellunterscheidung mit Hilfe geplanter Versuche war in der vorliegenden Arbeit nicht notwendig. Ein von Vasileva /105/ vorgelegtes mechanistisches Reaktionsmodell, das von Valstar /103/ später bestätigt worden war, wurde hier als adäquat betrachtet (s. 3.2.2.2). Eine Prüfung auf die Signifikanz der für dieses Reaktionsmodell ermittelten Parameterwerte, hat zu einer Vereinfachung des Modells geführt. Das vereinfachte Reaktionsmodell korrespondierte dabei mit einem von Furukawa / 39 / vorgeschlagenen Modell.

Die Aufgabe nach der Durchführung der Vorversuche bestand dann darin, die Parameter des vereinfachten Modells mit möglichst geringem experimentellen Aufwand möglichst präzise zu bestimmen. Hier wurde der sequentiellen vor der simultanen Versuchsplanung der Vorzug gegeben, da die Zeit zur Vorbereitung der Anlage für einen neuen Versuch es erlaubte, die Berechnung der Parameter nach dem letzten Versuch und die Planung des neuen Versuchs durchzuführen. Dadurch wurde auch immer ein Maximum an Information zur Planung des jeweils nächsten Versuchs ausgenutzt. Wie man dabei vorgeht, ist aus Abb. 1.3-1 ersichtlich.

Die Parameter wurden durch NLR-Methoden bestimmt und die Versuche zur Parameterpräzisierung wurden nach dem Determinantenkriterium / 13 / geplant. Die Methode von Rosenbrock und Storey wurde dabei zur Ermittlung der Präzisionsmatrix verwendet.

Das dadurch erhaltene Reaktionsmodell wurde dann geprüft, indem es zur Dimensionierung eines technischen Reaktors verwendet wurde und die Rechenergebnisse mit den in einem technischen Reaktor ermittelten Messungen verglichen wurden.

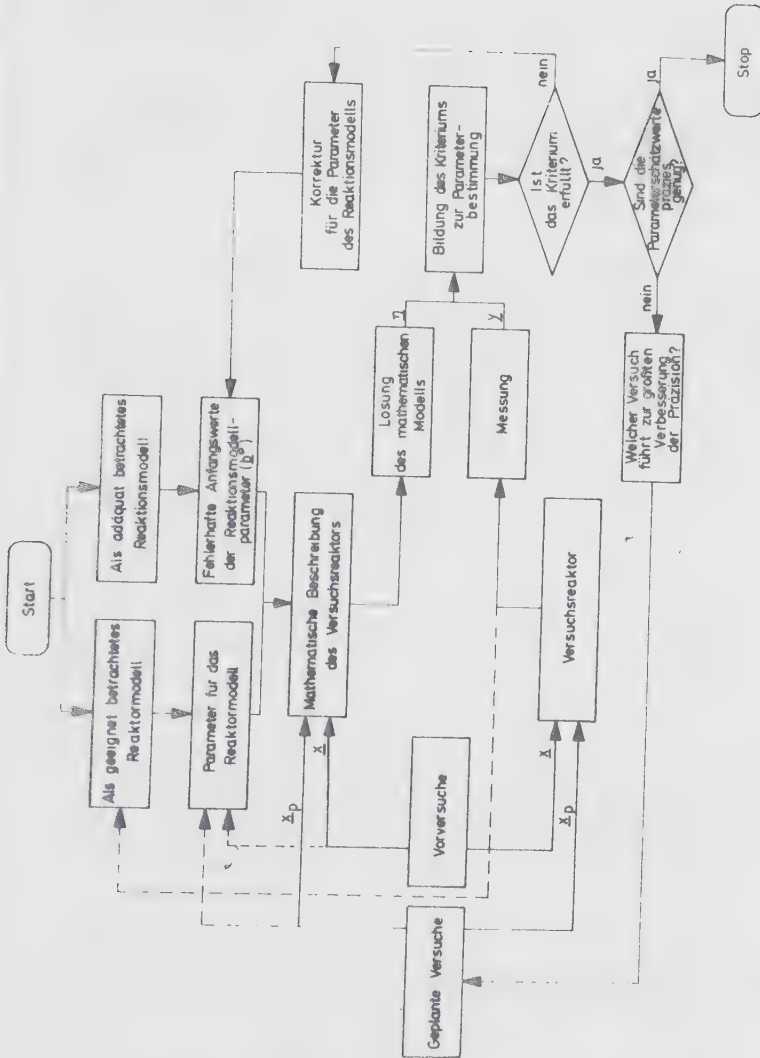


Abb. 1.3-1: Ermittlung der Parameter eines kinetischen Modells durch sequentielle Versuchsplanung.

Kapitel 2

Versuchsanlage und Analystechnik

Die Versuchsanlage soll die zur Erstellung des kinetischen Modells notwendigen Meßdaten liefern. Sie besteht aus dem Versuchsreaktor, den Dosiereinheiten und den Meßgeräten. Die Bauart der Dosiereinheiten, der Typ und die Anordnung der Meßgeräte sind dabei vom Versuchsreaktor hinsichtlich seines Types und seiner Betriebsweise weitgehend abhängig.

2.1 Der Versuchsreaktor

Die Versuchsreaktoren können hinsichtlich Typ und Betriebsweise sehr unterschiedlich gestaltet werden. Dabei ist immer darauf zu achten, daß der Versuchsreaktor solche Bedingungen erfüllen soll, daß die Verwendung einfacher mathematischer Modelle zur Beschreibung des Reaktors mit befriedigender Genauigkeit möglich ist, ohne den Aufbau oder die Meßtechnik erheblich zu komplizieren. Im allgemeinen können diese Reaktoren nach verschiedenen Betrachtungsweisen klassifiziert werden:

1. Nach der zulässigen Änderung in dem Zustandsvektor¹⁾:

Ist die Änderung im Zustandsvektor relativ klein und damit die Reaktionsgeschwindigkeit $r(w_1, T)$ im Reaktorraum als konstant zu betrachten, spricht man von "Differentialreaktoren" / 72 /. Ist dagegen die Änderung relativ groß, spricht man von "CSTR-Reaktoren" oder "Integralreaktoren" je nachdem, ob die Änderung in einem Schritt oder kontinuierlich vor sich geht.

¹⁾ Der Zustandsvektor ist in Kapitel 1 als der Antwortvektor y definiert. Hier sind die Zusammensetzung und die Temperatur die Elemente dieses Vektors.

2. Nach der partiellen Ableitung des Zustandsvektors nach der Zeit:

Ist die partielle Ableitung nach der Zeit gleich Null, so spricht man von stationär betriebenen Reaktoren. Ist dagegen die partielle Ableitung nach der Zeit von Null verschieden, spricht man von instationär betriebenen Reaktoren.

3. Nach der Geschlossenheit bzw. Offenheit des Reaktors:

Nach dieser Betrachtungsweise unterscheidet man zwischen kontinuierlichen, halbkontinuierlichen und chargenweise betriebenen Reaktoren.

In /108/ ist über die Vor- und Nachteile acht verschiedener Reaktortypen berichtet worden. Dort sind auch Bewertungstabellen angegeben, in denen unter anderem folgende Faktoren als Basis für die Bewertung herangezogen werden:

1. Isothermie:

Ein Reaktor, der mit guter Nahrung als isotherm zu betrachten ist, kann mit Hilfe eines einfachen Reaktormodells beschrieben werden, in dem die Energiebilanz nicht mehr zu berücksichtigen ist. Diese Annahme von Isothermie ist aber nur dann gültig (abgesehen von dem Falle von Reaktionen mit niedriger Reaktionswärme), wenn nur kleine Umsatzgrade im Reaktor auftreten.

2. Analysenprobleme:

Niedrige Produktkonzentrationen können zu unzuverlässigen Analyseergebnissen führen. Um dieses Problem zu umgehen sind entweder höhere Umsatzgrade im Reaktor zuzulassen, was dazu führen kann, daß bei der Beschreibung des Reaktors die Energiebilanz berücksichtigt werden muß, oder die Produktkonzentration im "Kreislaufreaktor" durch Zirkulation zu erhöhen.

In / 64 / gibt Köppner eine Klassifizierung der Reaktoren zur Untersuchung heterogen-katalytischer Reaktionen. Er zitiert dabei mehrere Anwendungsbeispiele bei verschiedenen Reaktionen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die kinetischen Messungen in einem integralen stationär betriebenen Festbettreaktor durchgeführt. Für diese Wahl spricht folgendes:

1. Der Versuchsreaktor stellt ein einzelnes Rohr des in der Praxis zur Herstellung von Vinyl-Acetat verwendeten Röhrenbündelreaktors dar / 37 /.
2. Für die Ermittlung einer für den stationären Betrieb ausreichend genauen Geschwindigkeitsgleichung sind stationäre Messungen wegen des geringen mathematischen Aufwands den dynamischen Messungen (Messung der Antwort des Systems auf einen Sprung oder sinusförmige Änderung der Einstellvariablen) vorzuziehen.
3. Der einfache Aufbau und die einfachen Messungen, die diesen Reaktortyp charakterisieren.

Die detaillierte Beschreibung der Versuchsanlage folgt in den kommenden Abschnitten.

2.2 Beschreibung der Versuchsanlage

2.2.1 Fließbild

Wie in Abb. 2.2.1-1 schematisch dargestellt ist, besteht die Versuchsanlage aus folgenden Einheiten:

- A Gasdosiereinheit
- B Essigsäuredosiereinheit
- C Verdampfer
- D Reaktor
- E Analyseeinheit
- F Kondensator

Acetylen (Phosphor- und Schwefelverbindungen ≤ 10 Vpm, trocken) und Stickstoff (99,8 % Reinheit) wurden handelsüblichen (im Fließbild nicht gezeigten) Gasflaschen entnommen. Stickstoff diente als Verdünnungs- bzw. Spülgas. Reduzierventile (L'air liquide, Typ Doxabloc) wurden zur Entspannung der Gase und zur Druckregulierung verwendet.

Die Acetylen- bzw. Stickstoffströme wurden jeweils mit Hilfe dreier hintereinander geschalteter Schwebekörper-Durchflußmesser (Rota, Typ LNV) eingestellt und reguliert. Die Durchflußmesser [2, 3] hatten verschiedene sich überschneidende Meßbereiche und waren mit Nadelventilen ausgestattet. Die integrale Durchflußmenge eines jeden Gases wurde mittels eines parallel geschalteten Hochdruckgaszählers [5, 6] (Elster, Typ Exp.Z.) gemessen. Durch diese Anordnung waren die Schwankungen der gemessenen Gasdurchflußmengen um den mittleren Wert ≤ 2 %.

Zur Reinigung des Acetylens vom Aceton und zur Trocknung der Gasströme wurden mit Aktivkohle [1] bzw. mit CaCl_2 [4]

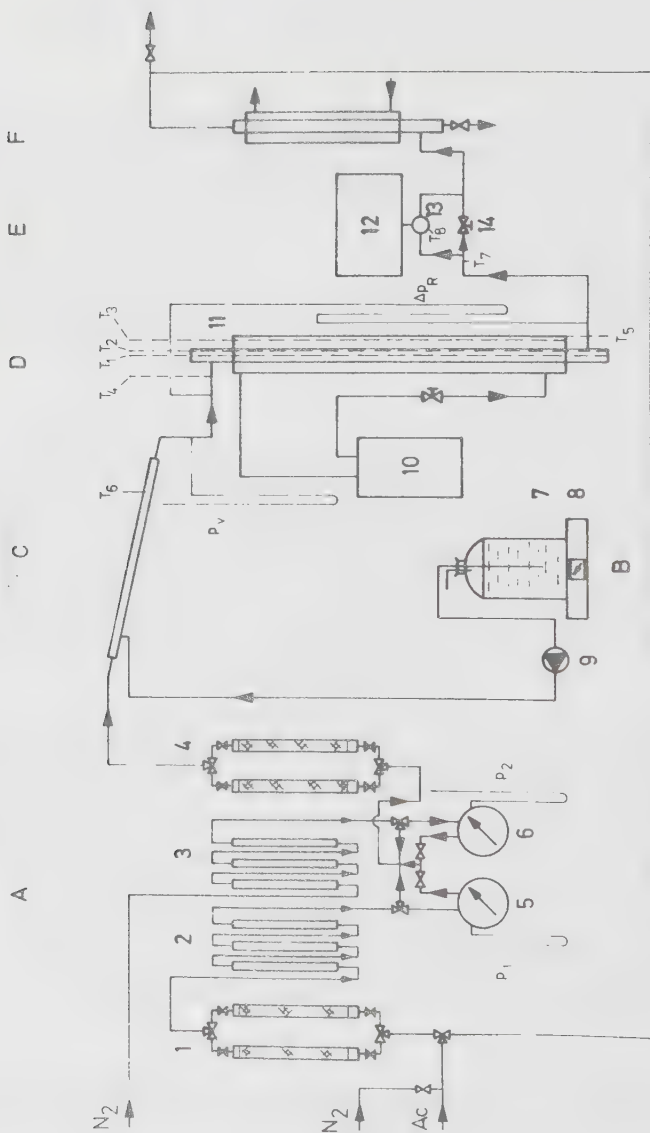


Abb. 2.2.1-1: Fließdiagramm der Versuchsanlage.

gefüllte Säulen verwendet. Die Reinigungs- und Trocknungssäulen waren so angeordnet, daß mit Hilfe von Ein- und Zweiwegeventilen (Hoke, Typ 7122 H4Y und 7165 G6Y) die Wiederfüllung der Säulen auch während der Versuche möglich war. Das gereinigte und getrocknete Gas wurde dann zum Verdampfer geleitet.

Essigsäure (99,8% Reinheit) wurde mittels einer Mikrodosier-Membranpumpe (Orlita, Typ 1515/5) zum Verdampfer gefördert. Die Leistung der Pumpe konnte dabei mit Hilfe einer Waage [8] nachgeprüft werden. Die Schwankungen der gemessenen Pumpenförderung um den mittleren Wert waren $\angle 2 \%$.

Der Verdampfer ($\varnothing$ 28 x 1,5 mm, L 900 mm, Werkstoff 1.4571) war elektrisch beheizt und zur Glättung der wegen der Kolbenpumpe stoßweisen Förderung der Essigsäure mit Glaskugeln ($\varnothing$ 2,5 mm) gefüllt. Die Temperatur am Ende des Verdampfers war während des Versuchs mittels Regeltransformatoren (Grundig, Typ RT5) etwa auf $160 \pm 10^{\circ}\text{C}$ zu regulieren.

Das Gemisch von Acetylen und Essigsäure und evtl. Stickstoff wurde nach dem Verdampfer zum Reaktor geleitet. Nach dem Reaktor wurden in einem mit kaltem Wasser gekühlten Kondensator sowohl das im Reaktor erzeugte Vinylacetat, als auch die unreaktierte Essigsäure kondensiert. Unreaktiertes Acetylen und evtl. Stickstoff wurden dann zur Abgasleitung geführt.

Das Nadelventil [14] (Hoke, Typ 2118 F8Y) diente zur Regulierung des Druckes vor dem Reaktor und gleichzeitig dazu, daß ein Teil des Gasgemisches nach dem Reaktor über das Gasprobeeinlaßventil [13] (Packard, Typ 772) des

Gaschromatographen [12] (Packard, Typ 419) zum Kondensator strömte.

Das Gasprobeeinlaßventil wurde elektrisch beheizt und mit Hilfe eines zweiten Regeltransformators (Grundig, Typ RT5) bei einer konstanten Temperatur von 120 °C gehalten.

Alle Leitungen nach dem Verdampfer und bis zum Kondensator waren elektrisch beheizt und mit Asbest isoliert.

Außer der Temperaturmessung im Reaktor (s. 2.2.2) wurde die Temperatur auch an den anderen kritischen Stellen der Anlage gemessen (vor und nach dem Reaktor, nach dem Verdampfer, vor und an dem Probeeinlaßventil). Zur Temperaturmessung wurden Ni-Cr/Ni Thermoelemente (Philips Thermo-coax, Typ 2ABACO5, Meßstelle TI), ein Meßstellenumschalter (Burster, Typ 6602) und ein Digitalvoltmeter (Schlumberger, Typ A 203) verwendet.

Der Druck vor dem Reaktor und in den Gaszählern und der Druckverlust im Reaktor wurde mit Quecksilber-Manometern gemessen.

Die Zusammensetzung des zum Reaktor geförderten Reaktionsgemisches wurde aufgrund der gemessenen Einzelströme berechnet. Nach dem Reaktor wurde das Reaktionsgemisch mit dem Gaschromatographen analysiert (s.2.3).

2.2.2 Reaktor

Der Versuchsreaktor ist in Abb. 2.2.2-1 schematisch dargestellt. Das Reaktionsgemisch wurde in den Reaktor am Kopf (Punkt "A") eingeführt und verließ ihn am Fuß (Punkt "B").

Das Reaktorrohr [1] ($\varnothing$ 28 x 1,5 mm, L 1900 mm, Werkstoff 1.4571) wurde mit Öl (Lauda, Ultratherm 330 S) thermostatisiert. Eine dreistufige Umwälzpumpe eines Hochtemperatur-Thermostaten (Lauda, Typ NBS-S 50/3) förderte das Öl im Kreislauf durch einen Mantel [2] ($\varnothing$ 44,5 x 2 mm, L 1400 mm, Werkstoff 1.4571).

Die Temperatur des Öles im Thermostatbad war mittels eines Kontakt-Thermometers einzustellen und konnte mit Schwankungen von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Die Ölströmung durch den Mantel betrug ca. 40 L/min und ermöglichte damit, daß eine Wärmeübergangszahl, $\alpha_{\text{Öl}} = 0,5 \text{ KJ/m}^2\text{s grad erreicht wurde}^1$).

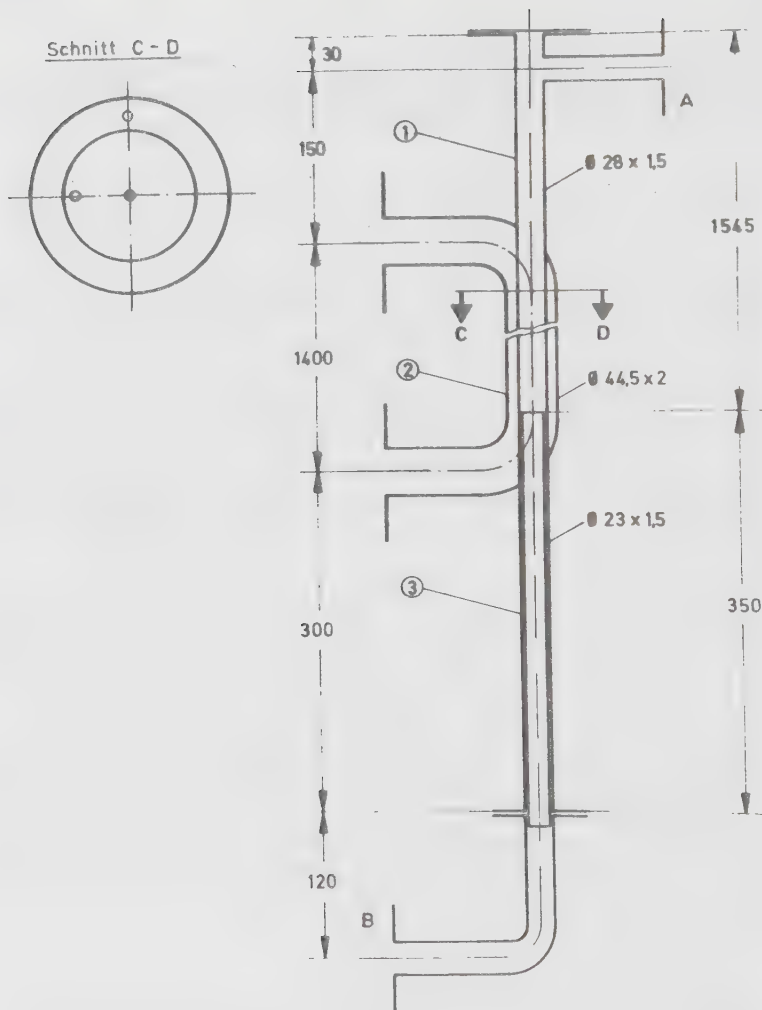
Der Katalysator ruhte im Reaktorrohr auf einer Siebplatte, die auf ein mit Glaskugeln ($\varnothing$ 2,5 mm) gefülltes Rohr [3] ($\varnothing$ 23 x 1,5 mm, L 350 mm, Werkstoff 1.4571) aufgeschweißt war. Als Stütze für die Glaskugeln wurde auf der anderen Seite dieses Rohres eine zweite Siebplatte aufgeschweißt.

Der obere Teil des Reaktors über der Katalysatorschicht wurde mit Glaskugeln ($\varnothing$ 2,5 mm) gefüllt und diente als Vorheizer für das Reaktionsgemisch.

¹) Dabei ist zur Berechnung von $\alpha_{\text{Öl}}$ folgende Gleichung / 78 / verwendet worden

$$\text{Nu} = 0,023 \text{ Re}^{0,8} \text{ Pr}^{1/3}$$

mit $\text{Re} = 14 \cdot 10^3$ und $\text{Pr} = 8$.



Drei Kapillarrohre ($\varnothing$ 1,3 x 0,2 mm, L 2000 mm, Werkstoff 1.4571) dienten als Schutz- und gleichzeitig als Einführungsrohre für die Thermoelemente zur Messung der Temperaturprofile längs des Reaktors; die Position dieser Rohre war in der Mitte und Nähe der Wand des Reaktorrohrs und im Öl-Mantel. Die Thermoelemente waren an einer senkrecht über dem Reaktor montierten Spindel fixiert. Durch Drehung einer Kurbel war die Spindel in der axialen Richtung des Reaktors zu bewegen / 77 /. Eine Umdrehung entsprach dabei einem Hub von 2 mm, somit war durch die Anzahl der Umdrehungen der genaue Meßort im Reaktor festgelegt.

Die Verfälschung der Temperaturprofilmessungen im Reaktor und Öl-Mantel durch Wärmeleitung in der Wand der Führungsrohre, unter Vernachlässigung des Einflusses der Thermoelemente selbst, wie auch der Rückwirkung auf die Temperaturverteilung in der Schüttschicht, wurde berechnet, indem man aus den gemessenen Temperaturprofilen und mit Hilfe einer Wärmebilanz für das Führungsrohr die aktuellen Temperaturprofile im Reaktor bzw. im Öl-Mantel ermittelte / 64 /. Da der Unterschied zwischen beiden Temperaturprofilen - wegen der geringen Temperatursteigerung im Reaktor - vernachlässigbar klein war, wurden die gemessenen Temperaturprofile als unverfälscht betrachtet.

2.2.3 Katalysator

Von der Firma Hoechst AG wurde der Katalysator Zn-acetat auf Aktivkohle zur Verfügung gestellt. Aus diesem Katalysator wurden durch Zerkleinern und Sieben vier Fraktionen mit verschiedenen Korngrößen hergestellt. Die Eigenschaften des Katalysators sind im Anhang (A 2) angegeben.

2.2.4 Inbetriebnahme der Anlage

Vor jeder Inbetriebnahme der Anlage waren folgende Vorbereitungen zu treffen:

1. Einjustieren der Thermoelementführungsrohre.
2. Einfüllen der erforderlichen - genau abgewogenen - Katalysatormenge in den Reaktor.
3. Schließen des Reaktors.
4. Befüllen der Reinigungs- und Trocknungssäulen mit Aktivkohle bzw. CaCl_2 .
5. Prüfen der Anlage auf Dichtigkeit.
6. Einführen der Thermoelemente in die Schutzrohre und Vorbereitung der kalten Lötstelle.
7. Einschalten des Gaschromatographen.

Danach wurde die Anlage nach dem folgenden Schema eingeschaltet:

8. Die elektrische Heizung der Produktleitung und des Verdampfers und der Öl-Thermostat wurden eingeschaltet, während durch die Anlage Stickstoff strömte.
9. Nachdem die gewünschten Temperaturen erreicht worden waren, wurde die elektrische Heizung mit Hilfe der beiden Regeltransformatoren reguliert, um die Temperaturen nach dem Verdampfer und an dem Probeneinlaßventil konstant zu halten; dann wurde wieder auf Dichtigkeit geprüft.

10. Danach wurde das Kühlwasser für den Kondensator und die Essigsäureförderung eingeschaltet.
11. Nachdem die Temperatursteigerung im Reaktor wegen der Essigsäureadsorption an dem Aktivkohleträger aufgehört hat, und die Temperatur wieder konstant geworden ist, wurde der Stickstoffdurchsatz schrittweise durch Acetylen ersetzt.
12. Ein stationärer Zustand wurde dann in ca. einer Stunde erreicht und folgende Messungen konnten 3- bis 4-mal in Intervallen von 30 Minuten wiederholt werden:
 - Essigsäureförderung
 - Acetylenförderung
 - Axiale Temperaturprofile
 - Der Druck vor dem Reaktor und im Gaszähler, sowie der Druckabfall im Reaktor
 - Zusammensetzung des Gemisches nach dem Reaktor.
13. Die Einstellvariablen konnten dann geändert werden, und dieselben Messungen konnten bei einem anderen stationären Zustand wiederholt werden.
14. Anschließend wurde die Anlage nach folgendem Schema ausgeschaltet:
 - Acetylen wurde durch Stickstoff ersetzt
 - Essigsäure wurde ausgeschaltet
 - Nach ca. 30 Minuten wurde die Heizung und das Kühlwasser ausgeschaltet
 - Stickstoff wurde ausgeschaltet und der Gaschromatograph auf 'aus' bzw. auf "Stand by" umgeschaltet.

2.3 Analyse

2.3.1 Problemdarstellung

Eine genaue Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist für jede kinetische Untersuchung eine der wichtigsten Voraussetzungen. Bei der Vinylacetat-Synthese handelt es sich um ein Reaktionsgemisch, das hauptsächlich aus folgenden Komponenten besteht:

1. Acetylen
2. Essigsäure
3. Vinylacetat.

Es war aber auch anzunehmen, daß im Reaktionsgemisch noch folgende Komponenten als Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen auftauchen können:

4. Essigsäureanhydrid durch die Reaktion



5. Wasser durch die obige Reaktion und auch als in Essigsäure enthaltene Verunreinigung.
6. Acetaldehyd durch die Reaktion



7. Äthylidendiacetat durch die Reaktion



dabei ist zu bemerken, daß Äthylidendiacetat sich bei Temperaturen über 150 °C zu Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd Vinylacetat und Essigsäure zersetzt /101/¹).

8. Aceton und andere leicht flüchtige Stoffe, welche als Verunreinigung im Flaschen-Acetylen enthalten sind.

Es war daher eine Analysenmethode zu finden, die sich mit

¹) Da die Reaktion in dem Versuchsreaktor immer über 160 °C durchgeführt wird, braucht Äthylidendiacetat bei der Analyse nicht berücksichtigt zu werden.

befriedigender Genauigkeit zur quantitativen Bestimmung aller dieser Komponenten eignet.

Zur quantitativen Analyse von Gemischen mit ähnlicher Zusammensetzung sind gaschromatographische Methoden vielfach verwendet worden /37,91,103/.

Im Vergleich zu anderen Analysenverfahren (z.B. Titration der Doppelbindung zur Bestimmung von Vinylacetat /103/), bietet die Gaschromatographie folgende Vorteile:

1. Die Probe kann direkt in der Gas- bzw. Dampfphase analysiert werden und damit ist weder Kondensation noch Absorption der verschiedenen Komponenten erforderlich.
2. Bei passenden Analysenbedingungen erfolgt die quantitative Bestimmung aller Komponenten gleichzeitig.
3. Die Analysenzeit ist wesentlich kürzer und die Analysenprozeduren sind wesentlich einfacher.

Daher wurde in der vorliegenden Arbeit zur quantitativen Analyse des Reaktionsgemisches nach dem Reaktor ein Gaschromatograph (Packard, Typ 419) eingesetzt²).

2.3.2 Quantitative Gaschromatographie:¹⁾

Um den Idealfall der quantitativen G.C.-Analyse zu erreichen sind im allgemeinen folgende Voraussetzungen zu erfüllen /60/.

¹⁾ Die Grundlagen der Gaschromatographie sind in mehreren Lehrbüchern zu finden z.B. /59,60,61/.

²⁾ Die Genauigkeit der hier eingesetzten Messungen der Zusammensetzung vor dem Reaktor lag in derselben Größenordnung wie die der GC-Methode.

1. In der Trennsäule werden alle chemischen Species getrennt.
2. Der Detektor erfäßt alle Species, wenn auch mit unterschiedlicher Empfindlichkeit.
3. Das Detektorsignal ist absolut linear abhängig von der Menge bzw. Konzentration der chemischen Species.
4. Die Registrierung oder andersartige Verwertung des Detektorsignals erfolgt nach Intensität und nach Zeit ohne Verfälschung und fehlerhafte Verzögerung ebenso linear.
5. Die Probe ist ohne Rückstand verdampfbar.
6. Die Probe wird richtig dosiert, es entmischt sich nichts, nichts geht physikalisch verloren.
7. Die Bestandteile der Probe erleiden keine chemische Veränderung während des Durchgangs durch das gesamte Trennsystem, sie kommen alle im Detektor zu 100 % an.

Die Erfüllung dieser Bedingungen ist in der Praxis kaum zu realisieren. Die Abweichung vom Idealfall kann aber durch die Berechnung von Eichfaktoren wesentlich korrigiert werden. Der Eichfaktor ist definiert als eine Zahl, mit der die nach Näherungswerten erhaltene G.C-Peakfläche in Gew.-% umgerechnet werden kann. Die Standardabweichung und die Vertrauensintervalle der Eichfaktoren geben die Genauigkeit wieder, mit der die Analyse bestenfalls durchgeführt werden kann.

2.3.3 Analysenbedingungen

In einer Reihe von qualitativen Analysen wurden die Bedingungen zur befriedigenden Trennung aller vorkommenden Komponenten gesucht; dabei wurde ein FID-Detektor verwendet und damit auf die direkte Bestimmung des Wassers verzichtet. Das Wasser als Verunreinigung mit Essigsäure wurde vernachlässigt ($< 0,2 \%$) und Wasser als Nebenprodukt läßt sich leicht berechnen. Abb. 2.3.3-1 stellt ein Chromatogramm dar, in dem alle anderen Komponenten getrennt und vom Detektor erfaßt wurden. Die Retentionszeiten für die verschiedenen Komponenten sind in Tabelle 2.3.3-1 dargestellt und die Analysenbedingungen in Tabelle 2.3.3-2 zusammengefaßt.

2.3.4 Bestimmung der Eichfaktoren

Bei der Auswertung der Chromatogramme wurden Eichfaktoren verwendet, die jeweils kurz vor der Analyse berechnet worden sind. Dadurch kann die Verfälschung der Ergebnisse durch Alterung der Säule oder durch geringe Änderung der Geräteeinstellung vermieden werden. Dabei wurden Eichproben verwendet, die hinsichtlich der Zusammensetzung und der Menge und bei derselben Signalverstärkung zu Chromatogrammen führen, die nicht sehr unterschiedlich von den auszuwertenden Chromatogrammen sind. Damit war die Verfälschung der Ergebnisse durch Nichtlinearität in dem Detektorsignal oder in der Verstärkung wesentlich vermindert.

Die Peakfläche - repräsentativ für das Detektorsignal - wurde als Peakhöhe x Breite in halber Peakhöhe berechnet. Die 100 %-Methode / 60 / wurde für die Auswertung der Chromatogrammen sowohl bei der Eichung als auch bei der Analyse verwendet. Nach dieser Methode gilt

Tabelle 2.3.3-1

Retentionszeiten der verschiedenen Komponenten bei den Analysenbedingungen von Tabelle 2.3.3-2.

Komponente	M kg/Mol	T _s °C	t _r min
Acetylen	26,04	-84	0,48
Acetaldehyd	44,05	20,2	3,34
Aceton	58,08	56,5	9,90
Essigsäure	86,09	73,0	11,80
Vinylacetat	60,05	118,1	13,20
Essigsäureanhydrid	102,09	139,6	16,65

Tabelle 2.3.3-2

Analysenbedingungen

Säule	Werkstoff Abmessungen Füllungsmaterial	Glas ø 6 x 2 mm, L 1000 mm Porapak Q 80-100 Mesh
Detektor	Typ Grundstrom Hilfsgase Wasserstoff Luft	FID 2,5 10 ⁻¹⁰ A Durchfluß 28 mL/min, Vordruck 1,1 kp/cm ² Durchfluß 300 mL/min, Vordruck 2,25 kp/cm ²
Trärgas	Art Durchfluß Vordruck	Stickstoff (nachge - reinigt 99,999 % 28,8 ml/min 3,1 kp/cm ²
Temperaturen	Einspritzeinheit Detektor Ofen	250 °C 260 °C programmiert "70 °C (5 min) 10°C/min → 190 °C (3 min)"

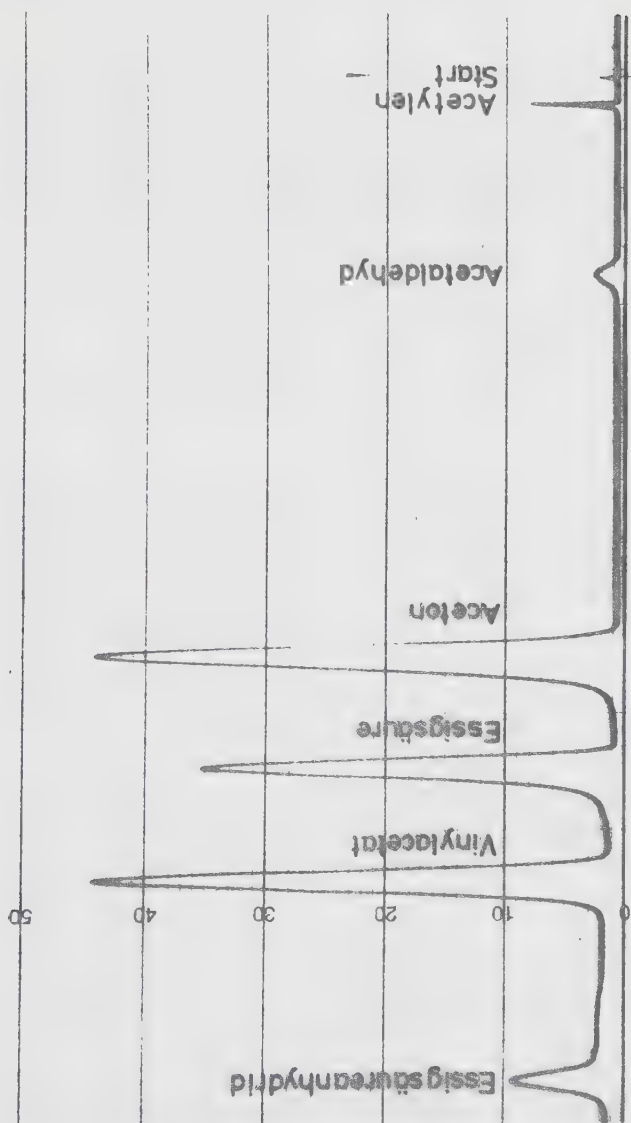


Abb. 2.3.3.3-1: Das bei den Bedingungen in Tabelle 2.3.3-2 erhaltene Chromatogramm.

$$(\text{Gew.}\%)_i = 100 f_i F_i / \sum_{i=1}^n f_i F_i \quad (2.3.4-1)$$

wobei n die Zahl der betreffenden Komponenten ist.

Unter diesen Bedingungen war der Zufallsfehler in der Bestimmung des Eichfaktors für Vinylacetat mit Essigsäure als Schlüsselkomponente ($f_{\text{HAc}} = 1,000$) weniger als $\pm 5 \%$ bei Konzentrationen von Vinylacetat $\geq 2 \%$ (bezogen auf ein Essigsäure-Vinylacetat-Gemisch).

Kapitel 3

Mathematische Modellierung des Versuchsreaktors

3.1 Einführung

Im Vergleich zu anderen Methoden zur Beschreibung eines Prozesses, z.B. durch mechanische oder physikalische Modelle versteht man unter der mathematischen Beschreibung eines Prozesses die Formulierung einer mathematischen Beziehung (mathematisches Modell), welche die Abhängigkeit der abhängigen Variablen von den Einstellvariablen des Prozesses erfaßt. Im allgemeinen können die mathematischen Modelle in folgender Weise klassifiziert werden:

1. Mechanistische Modelle, bei welchen die Beschreibung des Prozesses physikalisch begründet ist. Diese Modelle beruhen auf den Erhaltungsgesetzen von Masse, Energie und Impuls allein oder zusammen mit phänomenologischen Gesetzen (Fick, Fourier und Newton) oder mit der Molekulartheorie je nachdem, ob die Beschreibung auf makroskopischer, mikroskopischer oder molekularer Betrachtungsweise basiert.
2. Empirische Modelle, bei welchen die Beschreibung des Prozesses mit weniger bzw. ohne Rücksicht auf die einzelnen physikalischen und chemischen Vorgänge erfolgt.
3. Stochastische Modelle, bei denen es im Gegensatz zu den Modellen (1) und (2) um stochastische Variablen geht /49/.
4. Gemischte Modelle von (1), (2) und (3).

Die Grundlagen zur Prozeßmodellierung findet man in mehreren Literaturstellen /48,49/.

Zur Beschreibung des Versuchsreaktors bei kinetischen Untersuchungen mit dem Ziel ein Reaktionsmodell zu erstellen, benötigt man ein adäquates Reaktormodell, in dem der Reaktionsterm so angepaßt werden soll, daß die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten der abhängigen Variablen erreicht wird (s. Kapitel 1).

3.2 Das Reaktionsmodell

3.2.1 Kinetik der heterogen-katalytischen Reaktionen

Bei heterogen-katalytischen Reaktionen sind zwei Phasen im Reaktionsraum vorhanden. Eine fluide Phase, die aus den Ausgangsmaterialien und Produkten besteht, und eine feste Phase, die der meist poröse Katalysator darstellt. In solchen reagierenden Systemen unterscheidet man im allgemeinen folgende Teilschritte der Gesamtumsetzung /53/.

1. Antransport der Reaktanden von der Hauptmasse des Reaktionsgemisches zur äußeren Oberfläche des Katalysators.
2. Transport der Reaktanden in den Poren des Katalysators zu den aktiven Zentren auf der inneren Oberfläche.
3. Adsorption eines oder mehrerer Reaktanden an den aktiven Zentren.
4. Eigentliche chemische Reaktion an der Oberfläche.
5. Desorption der Produkte von der inneren Oberfläche in den Porenraum.

6. Transport der Produkte aus den Poren an die äußere Oberfläche des Katalysators.
7. Abtransport der Produkte von der äußeren Oberfläche in die Hauptmasse des Reaktionsgemisches.

Da zur Beschreibung der äußeren Transportvorgänge (Teilschritte 1 und 7) stets die Filmtheorie zugrundegelegt wird, werden diese Teilschritte als Filmdiffusion bezeichnet. Als Porendiffusion bezeichnet man die Teilschritte 2 und 6. Die Adsorption der Reaktanden an den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche durch Valenzkräfte wird als Chemisorption bezeichnet, um sie von der physikalischen Adsorption zu unterscheiden.

In normalen Fällen ist das Verhältnis zwischen der äußeren und inneren Oberfläche des porösen Katalysators so klein, daß man die Umsetzung an der äußeren Oberfläche im Vergleich zu der Umsetzung an der inneren Oberfläche vernachlässigen kann. Damit kann man annehmen, daß die 7 Teilschritte der Gesamtumsetzung für ein Molekül ausschließlich nacheinander erfolgen, so daß der langsamste für die Gesamtumsetzung geschwindigkeitsbestimmend ist.

Ist die Filmdiffusion für die Gesamtumsetzung geschwindigkeitsbestimmend, dann bilden sich in dem stagnierenden Film um das Katalysatorkorn Konzentrations- ggfs. auch Temperaturgradienten und damit läuft die chemische Reaktion unter anderen Bedingungen ab als die im Innern der strömenden Phase. Das läßt sich dann daran erkennen, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit sich proportional zu Re_p^{-1} ändert. Ist Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, dann bilden sich die Konzentrations- ggfs. auch Temperaturgradienten in den Poren des Katalysatorkornes. Die

Umsetzungsgeschwindigkeit ist dann von der Länge des Diffusionsweges und dadurch von den Partikelabmessungen abhängig. Ob die Umsetzungsgeschwindigkeit durch chemische oder physikalische Vorgänge bedingt ist, läßt sich an der Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit feststellen, da im allgemeinen chemische Reaktionen von der Temperatur stärker abhängig sind ($E = 20 - 80 \text{ kcal/Mol}$) als die Diffusionsvorgänge ($E = 3 - 5 \text{ kcal/Mol}$) /53,87/.

Um bei den kinetischen Untersuchungen den Versuchsreaktor mit Hilfe eines einfachen Modells beschreiben zu können, in dem die Konzentration und die Temperatur sich über die Phasengrenze nicht ändert, und damit den mathematischen Aufwand bei der Auswertung der Ergebnisse zu reduzieren, strebt man an, die Versuche in dem Bereich durchzuführen, wo kein Einfluß der Diffusionsvorgänge auf die Umsetzungsgeschwindigkeit bemerkbar ist (s. 3.3.2.1). Das dadurch erhaltene Reaktionsmodell umfaßt dann die chemischen Vorgänge ohne Verfälschung durch die physikalischen Vorgänge.

Die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge einer heterogen-katalytischen Reaktion ist am zweckmäßigsten mit Hilfe der Langmuir'schen Isothermen /68 / mathematisch zu erfassen. Diese Theorie erlaubt mit einigen vereinfachenden Annahmen eine quantitative Interpretation der Gleichgewichtszustände, sowohl für die rein physikalische Adsorption als auch für die Chemisorption.

Diese Annahmen sind:

1. Die Oberfläche des Katalysators ist, reaktionskinetisch gesehen, einheitlich.
2. Bereits adsorbierte Moleküle beeinflussen die Adsorption weiterer Moleküle nicht.

3. Die Zahl der besetzten und der leeren Zentren zusammen ist gleich der Zahl der insgesamt vorhandenen aktiven Zentren.

Darüberhinaus setzt man voraus, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional der Zahl der die Oberfläche erreichenden Moleküle, d.h. bei einem gasförmigen Reaktionsgemisch proportional dem Partialdruck der Komponenten ist. Andererseits wird die Adsorptionsgeschwindigkeit auch proportional der Zahl der noch freien Plätze auf der Oberfläche sein. Dagegen ist die Desorptionsgeschwindigkeit proportional der bereits adsorbierten Menge.

Zur mathematischen Formulierung der chemischen Vorgänge einer heterogen-katalytischen Reaktion geht man dann davon aus, daß diese Vorgänge in einzelnen, ausschließlich nacheinander ablaufenden Teilschritten erfolgen, so daß stets der langsamste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, während die anderen so schnell ablaufen sollen, daß sich zu jedem Zeitpunkt der entsprechende Gleichgewichtszustand eingestellt hat /50/.

Die Anwendung der obigen Annahmen (Langmuir-Hinshelwood'sche Theorie) bei der Modellierung einer heterogen-katalytischen Reaktion führt zu Reaktionsmodellen, die hinsichtlich ihrer Form davon abhängig sind, welches Reaktionsschema und welcher Teilschritt als geschwindigkeitsbestimmend angenommen ist. Tabelle 3.2.1-1 stellt einige Formen des Reaktionsmodells für die irreversible Reaktion ($A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$) bei verschiedenen Voraussetzungen bezüglich des Mechanismus und des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes dar. Die auf der Langmuir-Hinshelwood'schen Kinetik beruhenden Reaktionsmodelle können im allgemeinen

Beispiele einiger möglicher Reaktionsschemen der irreversiblen Reaktion $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$ und die dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen

Reaktions- schema	geschw. best. Teilschritt	Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung ¹⁾	Anfangs RG.
1. $A_1 + L = A_1 L$	1	$r = k_1 L p_1 / [1 + (1/k_2 K_3 K_4) p_3 / p_2 + K_2 p_2 + (1/k_4) p_3] \approx k_1 p_1 / [1 + K_2 p_2 + K_4 p_3]$	$r^0 = \frac{k_1' p_1}{1 + K_2' p_2}$
2. $A_2 + L = A_2 L$	2	$r = k_2 L p_2 / [1 + (1/k_2 K_3 K_4) p_3 / p_1 + K_1 p_1 + (1/k_4) p_3] \approx k_2 p_2 / [1 + K_1 p_1 + K_4 p_3]$	$r^0 = \frac{k_2' p_2}{1 + K_1' p_1}$
3. $A_1 L + A_2 L = A_3 L + L$	3	$r = k_3 K_1 K_2 L^2 p_1 p_2 [1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + (1/k_4) p_3]^2$	$r^0 = \frac{k_3' p_1 p_2}{[1 + K_1' p_1 + K_2' p_2]^2}$
4. $A_3 L = A_3 + L$	4	$r = k_4 K_1 K_2 K_3 L p_1 p_2 / [1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + K_1 K_2 K_3 p_1 p_2] \approx k_4$	$r^0 = k_4$
1. $A_1 + L = A_1 L$	1	$r = k_1 L p_1 / [1 + (1/k_3 K_4) p_3 / p_2 + K_2 p_2 + (1/k_4) p_3] \approx k_1 p_1 / [1 + K_2 p_2 + K_4 p_3]$	$r^0 = \frac{k_1' p_1}{1 + K_2' p_2}$
2. $A_2 + L = A_2 L$			
3. $A_1 L + A_2 = A_3 L$	3	$r = k_3 K_1 L p_1 p_2 / [1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + (1/k_4) p_3]$	$r^0 = \frac{k_3' p_1 p_2}{1 + K_1' p_1 + K_2' p_2}$
4. $A_3 L = A_3 + L$	4	$r = k_4 K_1 K_3 L p_1 p_2 / [1 + K_1 p_1 + K_2 p_2 + K_1 K_3 L p_1 p_2] \approx k_4$	$r^0 = k_4$
1. $A_1 + L = A_1 L$	1	$r = k_1 L p_1 / [1 + (1/k_2 K_3) p_3 / p_2 + (1/k_3) p_3] \approx k_1 p_1 / [1 + K_3 p_3]$	$r^0 = \frac{k_1' p_1}{1 + K_3' p_3}$
2. $A_1 L + A_2 = A_3 L$	2	$r = k_2 K_1 L p_1 p_2 / [1 + K_1 p_1 + (1/k_3) p_3]$	$r^0 = \frac{k_2' p_1 p_2}{1 + K_1' p_1}$
3. $A_3 L = A_3 + L$	3	$r = k_3 K_1 K_2 L p_1 p_2 / [1 + K_1 p_1 + K_2 p_2] \approx k_3$	$r^0 = k_3$

¹⁾ $K_1 K_3 \gg 1$ (wobei weder 1 noch j der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist)

in folgender Form ausgedrückt werden /53/:

$$r = \frac{(\text{kinetischer Term})(\text{Potentialterm})}{(\text{Adsorptionsterm})^l} \quad (3.2.1-1)$$

Der kinetische Term beinhaltet die folgenden Faktoren:

1. die Gesamtzahl der aktiven Zentren des Katalysators
2. die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes
3. evtl. eine Funktion $f(t)$ für das Abklingen der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Desaktivierung des Katalysators.

Im Potentialterm werden die folgenden Faktoren erfaßt:

1. die Partialdrücke der Reaktanden im Reaktionsgemisch als treibende Kraft der Umsetzung
2. bei reversiblen Reaktionen die Gleichgewichtskonstante K der Gesamtreaktion
3. das Abklingen des treibenden Potentials auf 0 im Gleichgewichtszustand.

Der Adsorptionsterm umfaßt:

1. die relative Bedeckung der aktiven Zentren des Katalysators durch Reaktanden und Reaktionsprodukte einschließlich evtl. vorhandener Inertgase
2. eine gewisse Aussage über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Reaktion in der Form, daß die

Komponente, deren Adsorptions- oder Desorptionsgeschwindigkeit für den Gesamtumsatz geschwindigkeitsbestimmend ist, nicht mit ihrem Partialdruck im Adsorptionsterm erscheint.

3. eine Aussage über die Zahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten aktiven Zentren in Form des Exponenten (ℓ) des Potentialterms.

Im Lauf der letzten Jahre sind eine Reihe von Einwänden gegen die Langmuir-Hinshelwood'sche Theorie gemacht und Erweiterungen an ihr vorgenommen worden. Der wichtigste Einwand ist, daß die verschiedenen aktiven Zentren eines Katalysators verschieden aktiv sind. Führt man diese unterschiedliche Aktivität in die Überlegung zur Aufstellung einer Geschwindigkeitsgleichung mit ein /40,67,95/, so kommt man trotzdem zu ähnlich aufgebauten Gleichungen wie bei der einfachen Langmuir-Hinshelwood'schen Theorie. Dasselbe gilt für die Erweiterung durch die Annahme, daß verschiedene Komponenten an verschiedenen Zentren adsorbiert werden /103/.

Andererseits schlagen Weller /112/ und Boudart /11 / zur Vereinfachung der Form der Gleichung 3.2.1-1 die Verwendung der Freundlich'schen Isothermen vor. Danach erhält man als Vereinfachung die Gleichung 3.2.1-2 bzw. 3.2.1-3 über beschränkte Druckbereiche

$$r = k \prod_{i=1}^n p_i^{m_i} \quad (3.2.1-2)$$

oder

$$r = k \prod_{i=1}^n p_i^{m_i - k'} \prod_{i=1}^n p_i^{m_i'} \quad (3.2.1-3)$$

Diese Formen der Reaktionsmodelle sind für zahlreiche Reaktionen mit Erfolg verwendet worden /75,107/.

3.2.2 Vinylacetatsynthese

3.2.2.1 Allgemeines

Die verschiedenen Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Vinylacetat können nach der Art der verwendeten Rohstoffe wie folgt unterteilt werden /101/.

1. Herstellung aus Acetylen und Essigsäure:

Im Jahre 1912 stellte Klatte / 27 / Vinylacetat durch die Reaktion zwischen Acetylen und Essigsäure in der flüssigen Phase und mit Quecksilbersulfat als Katalysator her. 1928 wurde ein Prozeß entwickelt / 28 /, in dem die Reaktion in der Dampfphase bei 210 - 250°C und mit Cd- oder Zn-Acetat als Katalysator durchgeführt wird. Durch Verwendung anderer Katalysatoren (z.B. ZnSiF_6 oder CdSiF_6) /102/, anderer Reaktionsbedingungen und durch Verbesserung der Wärmeabfuhr im Reaktor / 29/ wurde dieser Prozeß immer weiter entwickelt.

2. Herstellung aus Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd:

Wo Karbid knapp und teuer ist, wird Vinylacetat in einem anderen Verfahren ausgehend von Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd hergestellt.^{1) 2) 3)}

In diesem Verfahren wird Vinylacetat als Produkt der Zersetzung von Äthylidendiacetat gewonnen. Äthylidendiacetat wird in einem ersten Schritt durch die Reaktion zwischen Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd in der flüssigen Phase und in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur hergestellt. Die Zersetzung von Äthylidendiacetat zu Vinylacetat und Essigsäure erfolgt dabei zu 75 %. Der Rest zersetzt sich wieder zu Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd.

¹⁾ Petroleum Refiner, 40, 308 (1961)
²⁾ Petroleum Refiner, 42, 238 (1963)
³⁾ Petroleum Refiner, 43, 159 (1964)

3. Herstellung aus Essigsäure und Äthylen:

Da in den letzten Jahren Äthylen ein zunehmendes Gewicht als Rohstoff erlangte, wurde - basierend auf der Arbeit von Moiseev / 74 / - ein neues Verfahren entwickelt, in dem Vinylacetat durch Reaktion zwischen Essigsäure und Äthylen mit PdCl_2 und CuCl_2 als Katalysator hergestellt wird.

3.2.2.2 Bisherige Untersuchungsergebnisse

Eine Reihe von Untersuchungen / 38,39,58,73,86,91,103,105,116/ sind mit dem Ziel durchgeführt worden, für die Reaktion zwischen Essigsäure und Acetylen in der Dampfphase und mit Zn-Acetat als Katalysator ein mechanistisches bzw. empirisches Reaktionsmodell zu erstellen. Dabei wurden auch die Probleme der Nebenreaktionen und der Katalysatoralterung von vielen Autoren behandelt / 86,91,103/.

Mechanismus und Kinetik der Reaktion:

Tabelle 3.2.2.2-1 faßt die Ergebnisse einiger kinetischen Untersuchungen zusammen, wobei folgendes zu erkennen ist:

1. Bis auf Furukawa / 38 / und Mitsutani / 73 / sind sich alle Autoren darüber einig, daß diese Reaktion hinsichtlich des Acetylenpartialdruckes 1. Ordnung ist. Furukawa legt in einer zweiten Untersuchung / 39 / ein Reaktionsmodell vor, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit als linear abhängig von dem Acetylenpartialdruck dargestellt ist.
2. Die Tabelle zeigt auch, daß es zwischen den verschiedenen Autoren keine Einigkeit darüber gibt, welchen Einfluß der Essigsäurepartialdruck auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Tabelle 3.2.2.2-i
Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungsergebnisse der Vinylacetatsynthese

Literaturstelle	Methode	Temperaturbereich	Mechanism.	geschwindigk. bestimmender Schritt	Reaktionsmodell
1. Furukawa /38 / (1949)	Integral- und Differentialreaktor	220-240°C	-	-	$r = k_{\text{PAC}}^{0,65} p_{\text{AC}}^{1,65}$
2. Furukawa /39 / (1951)	Kreislaufreaktor	190-240°C	E.R.	Adsorption von Acetylen	$r = k_{\text{PAC}}$
3. Yamada /116/ (1957)	Chargenweise betriebener Reaktor	160°C	L.H.	Oberflächenreaktion	$r = \frac{k_{\text{PAC}} p_{\text{HAC}}}{(1 + K_2 p_{\text{HAC}})^2}$
4. Janda /58 / (1957)	Integralreaktor	165-210°C	-	-	$r = k_{\text{PAC}} p_{\text{HAC}}$
5. Mitsutani /73 / (1958)	Chargenweise betriebener Reaktor	180-210°C	E.R.	Adsorption von Acetylen	$r = \frac{k_{\text{PAC}}}{1 + K_1 p_{\text{AC}}}$
6. Vasileva /105/ (1964)	Kreislaufreaktor	150-220°C	E.R.	Adsorption von Acetylen	$r = \frac{k_{\text{PAC}}}{1 + K_2 p_{\text{HAC}}}$
7. Sim Do-Chen /91 / (1967)	Integralreaktor	210°C	L.H.	Oberflächenreaktion	$r = \frac{k_{\text{PAC}} p_{\text{HAC}}}{(1 + (K_2 p_{\text{HAC}})^{1/2})^2}$
8. Valstar /103/ (1969)	Integral- und Differentialreaktor	160-210°C	E.R.	Adsorption von Acetylen	$r = \frac{k_{\text{PAC}}}{1 + K_2 p_{\text{HAC}} + K_3 p_{\text{Vina}}}$

3. Bei den mechanistischen Reaktionsmodellen in Tabelle 3.2.2.2-1 /39,73,91,103,105,116/ sind auch die Adsorptionsterme unterschiedlich formuliert.

Die verschiedenen Formen der mechanistischen Reaktionsmodelle in Tabelle 3.2.2.2-1 sind darauf zurückzuführen, daß es hinsichtlich des Reaktionsschemas und des dabei als geschwindigkeitsbestimmend betrachteten Teilschrittes keine Übereinstimmung gibt.

Yamada /116/ legt aufgrund einer Isotopeneffektuntersuchung ein Reaktionsschema vor, in dem die Reaktion zwischen zwei adsorbierten Acetylen- und Essigsäuremolekülen stattfindet (Langmuir-Hinshelwood'scher Mechanismus), wobei die Oberflächenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Sim Do-Chen und Kraus /91/ berichten über Übereinstimmung zwischen ihren Messungen und dem Reaktionsschema von Yamada, wenn angenommen wird, daß Essigsäure dissoziativ adsorbiert ist. Sowohl Yamada als auch Sim Do-Chen und Kraus haben ihre Messungen nur bei einer einzigen Temperatur durchgeführt.

Furukawa /39/, Vasileva /105/ und Valstar /103/ berichten dagegen über Messergebnisse, die einem Reaktionsschema entsprechen, bei dem die Reaktion zwischen einem adsorbierten Acetylenmolekül und einem Essigsäuremolekül aus der Dampfphase stattfindet (Eley-Rideal Mechanismus), wobei die Adsorption von Acetylen der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist.

Eine Vorauswahl für oder gegen die Modelle wurde nach den folgenden Gesichtspunkten getroffen:

1. Das 1. und das 4. Modell ist rein empirisch.
2. Das 3. und das 7. Modell wurde aufgrund von Untersuchungen bei nur einer einzigen Temperatur erstellt.

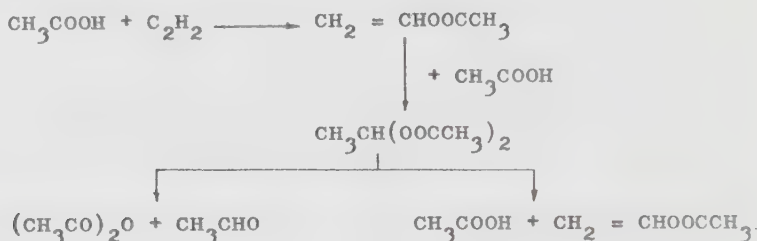
3. Das 5. Modell widerspricht allen anderen Modellen, da es keine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Acetylens hat.
4. Das 2., 6. und 8. Modell beruht auf dem gleichen Reaktionsmechanismus und auf der gleichen Annahme für den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt.
5. Das 2. Modell ist mathematisch gesehen eine Vereinfachung des 6. Modells, dieses wiederum eine Vereinfachung des 8. Modells, welches die allgemeinste Form für die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

In dieser Arbeit wurde nun untersucht, ob das Modell (8) von Valstar geeignet ist die Reaktion genügend genau zu beschreiben und ob es möglich ist dieses Modell zu vereinfachen.

Nebenprodukte:

Sowohl Valstar /103/ als auch Sim Do-Chen und Kraus /91/ stellen in ihren Untersuchungen fest, daß die Reaktion ohne Nebenreaktionen abläuft. In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Analyse des Reaktionsgemisches nach dem Reaktor ebenfalls nur nach einem "Durchgehen" der Reaktion die Anwesenheit von Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid als Nebenprodukte festgestellt. Ein Acetonpeak ist in den Chromatogrammen gelegentlich aufgetaucht, war aber durch Erneuerung der Aktivkohle in der Reinigungssäule weitgehend zu unterdrücken (s. 2.2.1). Als Erklärung für die Bildung von Nebenprodukten kann man annehmen, daß Vinylacetat unter bestimmten Bedingungen - z.B. relativ höherem Vinylacetatpartialdruck - teilweise mit Essigsäure zur Bildung von Äthylidendiacetat weiterreagiert. Das dadurch entstehende Äthylidendiacetat zersetzt sich dann zu Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd bzw. wieder

zu Vinylacetat und Essigsäure. Stöchiometrisch läßt sich diese Erklärung folgendermaßen formulieren:



In der Praxis / 37 /, wo die Reaktortemperatur mit abnehmen- der Katalysatoraktivität erhöht wird, um den Umsatz kon- stant zu halten, stellt die Nebenproduktbildung ein Pro- duktionsproblem dar.

Katalysatoralterung:

Während Valstar /103/ von unmerkbarer Katalysatoralterung spricht, berichten Sim Do-Chen und Kraus / 91 / von einer nicht vernachlässigbaren Katalysatordesaktivierung. In ihrer Untersuchung umgehen sie dieses Problem, indem sie den alten Katalysator rechtzeitig durch neuen ersetzen.

Sacharian / 86 / behandelt das Problem der Katalysatoralte- rung in technischen Reaktoren und schlägt vor, die Reak- tionsgeschwindigkeitskoeffizienten im Reaktionsmodell $k(T)$ mit einer Funktion $\beta(T,t) = e^{-\eta t/T-T^0}$ zu multiplizieren. Sacharian errechnet - bei $T^0 = 423 \text{ }^\circ\text{K}$ - η zu 0,176.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei den kinetischen Mes- sungen der alte Katalysator regelmäßig durch neuen ersetzt und durch Wiederholversuche festgestellt, ob keine Ver- fälschung durch Katalysatoralterung vorlag.

3.3 Das Reaktormodell

Mehrere Reaktormodelle stehen zur Beschreibung des Konzentrations- und Temperaturverlaufs (ggfs. auch des Druckabfalls und der Geschwindigkeitsverteilung) in integralen Festbettreaktoren zur Verfügung. Diese Modelle können in zwei Hauptgruppen unterteilt werden.

1. Modelle in Form von Differentialgleichungen:

(Dispersionsmodelle)

Die Ableitung dieser Modelle setzt voraus, daß die Eigenschaften des Reaktionsgemisches im gesamten Reaktorraum bzw. separat in jeder Phase kontinuierliche Funktionen des Ortes sind.

2. Modelle in Form von Differenzen - bzw. Differenzen-Differentialgleichungen: (Zellenmodelle)

Diese Modelle können abgeleitet werden, indem man den Reaktor so betrachtet, als sei er aus einer Anzahl, miteinander durch kleine Kanäle verknüpfter, Mischungszellen zusammengesetzt. Diese Betrachtungsweise der Festbettreaktoren wurde zum erstenmal von Deans und Lapidus / 22 / vorgeschlagen. Die Zellenmodelle können damit als mechanistische Modelle für die Beschreibung von Festbettreaktoren betrachtet werden, in denen die wahre Struktur des Festbetts berücksichtigt ist. Dabei steht die Anzahl der Mischungszellen für bestimmte Reaktor- und Kornabmessungen fest. Die Anzahl der Mischungszellen, von der die Ergebnisse der Modellösung abhängen, wird aber zur besseren Beschreibung des Reaktors als Funktion von Pe -Zahlen bestimmt / 22,65/.

Dadurch verliert das Zellenmodell seine mechanistische Natur und ist dann nur als Approximierung des Dispersionsmodells zu betrachten.

Bei der Ableitung eines Reaktormodells (Dispersions- oder Zellenmodell) unterscheidet man zwischen heterogenen Modellen, in denen die Diskontinuität der Eigenschaften an der Phasengrenze berücksichtigt wird und pseudohomogenen Modellen, in denen diese Diskontinuität nicht berücksichtigt wird.

Man spricht weiter von eindimensionalen bzw. zweidimensionalen Modellen je nachdem, ob im Modell die abhängigen Variablen als Funktion einer oder zweier Ortskoordinaten betrachtet werden.

Darüberhinaus werden Modelle, in denen das instationäre Verhalten des Reaktors berücksichtigt wird, als dynamische Modelle bezeichnet. Die Modelle, die sich nur auf die Beschreibung des Reaktors im stationären Zustand beschränken, werden dagegen als stationäre Modelle bezeichnet.

Valstar /103/ gibt unter anderen /5,42,51/ einen ausführlichen Bericht über die verschiedenen Modelle zur Beschreibung von Festbettreaktoren und deren Eigenschaften.

Zur Beschreibung des stationär betriebenen Versuchsreaktors wurde in der vorliegenden Arbeit ein pseudohomogenes-eindimensionales Dispersionsmodell verwendet. Die Prüfung auf Adäquatheit dieses Modells ist in Abschnitt 3.3.2 ausführlich diskutiert.

3.3.1 Pseudohomogenes-eindimensionales Reaktormodell

Als erste Voraussetzung bei der Ableitung von Dispersionsmodellen werden die verschiedenen Eigenschaften im Festbett bzw. in jeder Phase separat als kontinuierliche Funktionen des Ortes betrachtet. Darüberhinaus verlangt die Annahme der Pseudohomogenität, daß sich im Festbett

kein Unterschied hinsichtlich der Temperatur und der Zusammensetzung an zwei nebeneinanderliegenden Punkten bemerken läßt, was wegen der Schüttung möglich wäre. Damit können zur Beschreibung der örtlichen und zeitlichen Änderung der Dichte, der Zusammensetzung, der Temperatur, des Druckes und der Geschwindigkeit im Festbett folgende Gleichungen abgeleitet werden /96/.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \underline{u} \quad (3.3.1-1)$$

$$\frac{\partial \rho \underline{w}_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{w}_i \rho \underline{u} - \nabla \cdot \underline{J}_i + \sum_{j=1}^m r_{ij} M_i \quad (3.3.1-2) \quad ^1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \int_{T_s}^T c_v dT' + \frac{\rho \underline{u}^2}{2J} \right) = - \left[\nabla \cdot \left(\rho \underline{u} \int_{T_s}^T c_v dT' \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\rho \underline{u}^2 \underline{u}}{2J} \right) \right]$$

$$-\nabla \cdot \underline{q} + \frac{\rho \underline{u} \underline{g}}{J} - \nabla \cdot \left(\frac{\rho \underline{u}}{J} \right) - \frac{\nabla \cdot (\underline{I} \cdot \underline{u})}{J} + A_w \quad (3.3.1-3)$$

$$\frac{\partial \rho \underline{u}}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \underline{u} \underline{u} - \nabla \cdot \underline{\tau} - \nabla p + \sum_{i=1}^n \rho \underline{w}_i F_i \quad (3.3.1-4)$$

Gleichung 3.3.1-1 ist die Kontinuitätsgleichung, Gleichung 3.3.1-2 ist die differentielle Stoffbilanz für die Komponente (i), Gleichung 3.3.1-3 und Gleichung 3.3.1-4 stellen die differentiellen Energie- und Impulsbilanzen dar. Die unterstrichenen Symbole sind Vektoren und die doppelt unterstrichenen sind Tensoren. Die Bedeutung eines jeden Gliedes ist in Tabelle 3.3.1-1 erläutert. In normalen Fällen wird die Gleichung 3.3.1-4 nicht berücksichtigt, sondern das Geschwindigkeitsprofil und der Druckabfall

¹⁾ Der Index j zählt die verschiedenen gleichzeitig ablaufenden Reaktionen, in denen die Komponente i als Reaktand bzw. Produkt teilnimmt.

Tabelle 3.3.1-1

Bedeutung der verschiedenen Glieder der Gleichungen 3.3.1-1 bis 3.3.1-4

Term-Nr.	Gleichung 1 Kontinuitätsgleichung	Gleichung 2 Komponenten-Stoffbilanz	Gleichung 3 Energiebilanz	Gleichung 4 Impulsbilanz
LS RS	zeitliche Änderung der mittleren Dichte des Gemisches an einem festen Punkt im System	zeitliche Änderung der Konzentration der Komponente (i) an einem festen Punkt im System	zeitliche Änderung der inneren Energie und der kinetischen Energie an einem festen Punkt im System	zeitliche Änderung des Impulses an einem festen Punkt im System
1	Stofftransport durch Bulkströmung	Komponente (i) - Transport durch Bulkströmung	innere- und kinetische Energie - Transport durch Bulkströmung	Impulstransport durch Bulkströmung
2	-	Komponente (i) - Transport durch Konzentrationsgradienten	Energietransport durch Temperaturgradienten	Impulstransport durch Geschwindigkeitsgradienten
3	-	Erzeugung der Komponente (i) durch chemische Reaktion	Energietransport als Erdbeschleunigungsarbeit	Impulstransport durch Druckgradienten "Druckdifferenz"
4	-	-	Energietransport als Ausdehnungs- oder Kontraktionsarbeit	Impulstransport durch äußere Effekte (äußere Kräfte)
5	-	-	Energietransport als Arbeit wegen Zähigkeit	-
6	-	-	Erzeugung von Energie	-

werden vielmehr mit einfacheren empirischen Gleichungen beschrieben. Darüberhinaus kann Gleichung 3.3.1-3 in einer einfacheren Form geschrieben werden, indem man folgende Voraussetzungen einführt:

1. Der Energieverbrauch zur Überwindung der Zähigkeitskräfte bei der Fluidströmung ist vernachlässigbar klein.
2. Kinetische und potentielle Energieänderungen sind vernachlässigbar.
3. Keine äußeren Kräfte wirken auf das System ein.
4. c_v und c_p sind von der Temperatur unabhängig im Bereich $T_s \leq T' \leq T$.
Es gilt dann für die Wärmebilanz:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) = -\nabla \cdot \rho \underline{u} c_p T - \nabla \cdot \underline{q} + A_w \quad (3.3.1-5)$$

5. Der Strömungsvektor $\underline{G}$ hat nur eine Komponente und zwar in axialer Richtung des Reaktors.
6. Das System ist symmetrisch zur Reaktorachse.
7. Axialer Stoff- und Wärmetransport erfolgen nur durch axiale Strömung.
8. Radialer Stoff- und Wärmetransport lassen sich aus Formeln ähnlich denen des Fick'schen und Fourier'schen Gesetzes errechnen, d.h.

$$J_{ir} = D \frac{\partial \rho w_1}{\partial r} \quad (3.3.1-6)$$

$$q_r = \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.3.1-7)$$

9. Die Koeffizienten D und λ_{eff} sind konstant über den Reaktorradius und die Reaktorlänge.
10. c_p ändert sich sehr langsam, so daß $\nabla c_p = 0$ eingesetzt werden darf.
11. Energie wird nur erzeugt durch die chemische Umsetzung als Wärme, sie wird teilweise durch die Wand zum Kühlmittel abgeführt.

Damit lauten die Stoff- und Wärmebilanzen Gleichungen

3.3.1-2 und 3.3.1-3 im stationären Zustand für ein zylindrisches Koordinatensystem ($\xi_1 = z, \xi_2 = r$ und $\xi_3 = \phi$), in dem z die Strömungsrichtung ist:

$$-G \frac{\partial w_i}{\partial z'} - \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w_i}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^m M_{ij} r_{ij} = 0 \quad (3.3.1-8)$$

$$-c_p G \frac{\partial T}{\partial z'} - \frac{\lambda_{\text{eff}}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{j=1}^m [(-\Delta H_{R1}) r_{ij}]_j = 0 \quad (3.3.1-9)$$

mit den Randbedingungen:

$$z' = 0; \quad 0 \leq r \leq R_t; \quad T = T_0; \quad w_i = w_i^0; \quad (3.3.1-10)$$

$$z' \geq 0; \quad r = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial w_i}{\partial r} = 0; \quad (3.3.1-11)$$

$$z' \geq 0; \quad r = R_t; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{-\alpha_w}{\lambda_{\text{eff}}} (T - T_w); \quad \frac{\partial w_i}{\partial r} = 0 \quad (3.3.1-12)$$

Gleichung 3.3.1-8 bis 3.3.1-12 stellen das pseudohomogene-zweidimensionale Dispersionsmodell dar. Um nun auf das pseudohomogene-eindimensionale Modell zu kommen, nimmt man weiter an, daß sich Temperatur und Zusammensetzung in radialer Richtung nicht ändern, damit kann man schreiben:

$$- G \frac{dw_1}{dz'} + \sum_{j=1}^m M_i r_{ij} = 0 \quad \text{und} \quad (3.3.1-13)$$

$$- c_p G \frac{dT}{dz'} + \sum_{j=1}^m [(-\Delta H_{Ri}) r_{ij}]_j - \frac{4\alpha_m (T - T_w)}{d_t} = 0 \quad (3.3.1-14)$$

mit den Randbedingungen

$$w_1(0) = w_1^0 \quad (3.3.1-15)$$

$$T(0) = T^0 \quad (3.3.1-16)$$

Der Druckabfall im Reaktor

Zur Beschreibung des Druckabfalls im Reaktor wurde die Gleichung von Ergun / 36 / verwendet. Sie lautet:

$$\frac{dP}{dz'} = - \frac{G^2 (1-\epsilon)}{\rho d_p \epsilon^3} \left[\frac{150(1-\epsilon)}{Re_p} + 1,75 \right] \quad (3.3.1-17)$$

3.3.2 Prüfung auf Modelladäquatheit

Die Adäquatheit eines Reaktormodells zur Beschreibung eines Reaktors kann festgestellt werden, indem man prüft, ob die zu ihm gehörenden Voraussetzungen erfüllt sind. In dem vorliegenden Fall geht es um die Frage, ob zur Beschreibung des Versuchsreaktors das pseudohomogene-eindimensionale Reaktormodell als zufriedenstellend angesehen werden kann. Dazu wurden folgende Einflüsse auf die Reaktorleistung untersucht.

1. Einfluß der Film- bzw. Porendiffusion.

2. Einfluß der axialen Dispersion.

3. Einfluß der radialen Temperatur- und Konzentrationsprofile.

3.3.2.1 Einfluß der Film- und Porendiffusion

Ein beträchtlicher Einfluß der Film- und Porendiffusion (äußere bzw. innere Transportvorgänge) auf die Reaktorleistung weist darauf hin, daß Konzentrations- bzw. Temperaturgradienten zwischen der fluiden Phase und der äußeren und inneren Oberfläche der festen Phase vorhanden sind. Somit ist der Reaktorraum nicht mehr als pseudohomogen zu betrachten.

Filmdiffusion (äußere Transportvorgänge)

Um festzustellen, ob und wie stark die äußeren Transportvorgänge die Umsetzungsgeschwindigkeit in Festbettreaktoren beeinflussen, sind zwei Methoden bekannt.

1. Den Einfluß der Re-Zahl als Variable auf den Umsatzgrad zu untersuchen, wobei ein signifikant zunehmender Umsatzgrad mit zunehmender Re-Zahl für einen nicht-vernachlässigbaren Einfluß der äußeren Transportvorgänge auf die Umsetzungsgeschwindigkeit spricht.
2. Sowohl die relative Konzentrations- bzw. Partialdruckdifferenz einer repräsentativen Komponente des Reaktionsgemisches ($\Delta p_1/P$), als auch die Temperaturdifferenz (ΔT), zwischen der Katalysatoroberfläche und der strömenden Phase zu berechnen. Damit kann der Einfluß der äußeren Transportvorgänge auf die Umsetzungsgeschwindigkeit berechnet werden.

Bei der Verwendung der ersten Methode muß folgendes berücksichtigt werden:

1. Diese Methode kann nur in dem Bereich von $Re_p \gtrsim 20$ von Bedeutung sein, wo die Transportkoeffizienten stark von der Re-Zahl abhängig sind / 16 /.
2. Da die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionswärme aus dem Reaktorraum abgeführt wird und damit die

Temperaturprofile sowohl von der Re-Zahl als auch von dem Verhältnis L/d_t /45/ abhängig ist, kann bei nicht-isothermen integralen Messungen der Vergleich der Endumsatzgrade bei verschiedenen Re-Zahlen nicht als zuverlässiges Maß für den Einfluß von äußeren Transportvorgängen betrachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden bei verschiedenen Re-Zahlen aus integralen nichtisothermen Messungen die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet. Tabelle 3.3.2.1-1 faßt diese Ergebnisse eines Teils dieser Versuche zusammen. Ein $\Delta T_{\max} = T_{\max} - T_{\min} = T_{\max} - T^\circ \leq 3,5^\circ\text{C}$ und ein $\Delta p'_{\text{Ac}} = p_{\text{Ac}}^\circ - p_{\text{Ac}}(\min) \leq 0,01 \text{ atm}$ erlaubte bei diesen Versuchen die Verwendung eines vereinfachten isothermen Reaktormodells (siehe Anhang) zur Berechnung von $\bar{r}_{3,\text{eff}}$.

Tabelle 3.3.2.1-1

Integrale Messungen zur Prüfung auf Einfluß der Filmdiffusion

N	Re_p [-]	$\bar{T}^1)$ °C	m_{12}	$\bar{t}$ [h]	$\bar{r}_{3,\text{eff}}$
			$\frac{\text{Mol Ac}}{\text{Mol HAC}}$		$\frac{\text{Mol Vina}}{m^3(\text{Katalys})s}$
1	33,70	199	2,24	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$
2	34,10	200	2,34	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-4}$
3	50,10	201	2,18	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-4}$
4	67,14	200	2,29	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-4}$
5	67,47	202	2,36	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$

$$^1) \bar{T} = \frac{T_{\max} + T_{\min}}{2}$$

Mit dem Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeit aus Tabelle 3.3.2.1-1 und mit Acetylen¹⁾ als Schlüsselkomponente wurde dann die relative Partialdruckdifferenz $\Delta p_{Ac}/P$ sowie die Temperaturdifferenz ΔT berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 3.3.2.1-2 zusammengefaßt. Die Vorgehensweise bei der Berechnung von $\Delta p_{Ac}/P$ und ΔT ist im Anhang ausführlich dargelegt.

Tabelle 3.3.2.1-2

Berechnete Werte von $\Delta p_{Ac}/P$ und von ΔT für die Versuche der Tabelle 3.3.2.1-1.

N	$\Delta p_{Ac}/P$ [-]	ΔT °C
1	$0,682 \cdot 10^{-3}$	0,43
2	$0,412 \cdot 10^{-3}$	0,42
3	$0,451 \cdot 10^{-3}$	0,57
4	$0,297 \cdot 10^{-3}$	0,40
5	$0,399 \cdot 10^{-3}$	0,51

Diese Werte von $\Delta p_{Ac}/P$ und von ΔT zusammen mit den Ergebnissen derselben Rechnungen für andere Versuche haben gezeigt, daß in dem Bereich von $T \leq 200^\circ\text{C}$, $m_{12} \leq 4$ und $Re_p \geq 10$ nicht mit Filmdiffusionsbehinderung der chemischen Reaktion gerechnet werden muß.

Porendiffusion (innere Transportvorgänge)

Zur Feststellung, ob und wie stark die inneren Transportvorgänge die Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit beeinflussen, d.h., ob die chemische Reaktion wegen der im Vergleich zu der chemischen Umsetzung langsam ablauf-

¹⁾ Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Ac-partialdruck gefunden.

fenden inneren Transportvorgänge und der dadurch in den Poren entstehenden Konzentrations- und ggfs. auch Temperaturgradienten unter anderen Bedingungen abläuft als die an der Oberfläche des Katalysatorkornes, gibt es folgende Methoden:

1. Da die Aktivierungsenergie der Diffusionsvorgänge im Durchschnitt niedriger ist als die der chemischen Reaktionen (siehe 3.2.1), kann eine Auftragung von $\ln(r_{\text{eff}})$ gegenüber $1/T$, deren Steigung als ein Maß für die Aktivierungsenergie der gesamten Umsetzung gilt, dazu verwendet werden, um festzustellen, ob und in welchem Bereich die Diffusionsvorgänge für die gesamte Umsetzung geschwindigkeitsbestimmend sind. Bei der Erstellung solcher Auftragungen muß aber darauf geachtet werden, daß aus folgenden Gründen keine Temperaturgradienten im Reaktor sein dürfen:

- 1.1 Um die Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} immer bei einer genau definierten Temperatur ermitteln zu können.
- 1.2 Um die ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit gegen eine Verfälschung durch Übertemperatur¹⁾ im Korn zu sichern.

Diese Methode benötigt daher differentiale Messungen in einem Differential- oder Kreislaufreaktor (siehe 2.1).

2. Man kann aber auch davon ausgehen, daß die Porendiffusionsgeschwindigkeit von der Diffusionsweglänge und damit von der Korngröße abhängig ist. Man kann dann (auch in einem Integralreaktor) Versuche bei verschiedenen Korngrößen durchführen und den Endumsatz vergleichen, um festzustellen, ob und ab welcher Korngröße

¹⁾ bei exothermen Reaktionen

ein Einfluß auf die gesamte Umsetzungsgeschwindigkeit bemerkbar wird. Ein solcher Einfluß deutet darauf hin, daß Porendiffusion für die Gesamtumsetzung geschwindigkeitsbestimmend ist.

3. Der Einfluß der Porendiffusion auf die Umsetzungsgeschwindigkeit kann durch Ermittlung des Porenausnutzungsgrads (η) quantitativ ausgedrückt werden. Als Porenausnutzungsgrad bezeichnet man das Verhältnis zwischen der beobachteten Umsetzungsgeschwindigkeit (r_{eff}) - d.h. der mittleren Umsetzungsgeschwindigkeit in den Poren - und der Reaktionsgeschwindigkeit an der äußeren Oberfläche¹⁾ des Katalysatorkorns, d.h.:

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r_s} \quad (3.3.2.1-1)$$

damit hängt η ab von:

- 3.1 der Konzentrationsverteilung einer Schlüsselkomponente in dem Katalysatorkorn
- 3.2 der Reaktionsordnung bezogen auf die Schlüsselkomponente als Maß dafür, wie empfindlich die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Konzentrationsänderungen ist
- 3.3 der Temperaturverteilung im Katalysatorkorn
- 3.4 der Aktivierungsenergie E bzw. der dimensionslosen Zahl $\gamma = E/R T$ als Maß dafür, wie empfindlich die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Temperaturänderung ist.

Ist $\eta < 1$, dann läuft die Reaktion in den Poren langsamer ab als zu den Bedingungen an der Oberfläche des Katalysatorkornes und man spricht von einer durch Porendiffusion behinderten Umsetzung. Ist $\eta = 1$, dann läuft die Reaktion

¹⁾ d.h. bei $T = T_s$ und $w_i = w_{is}$

in den Poren und an der Oberfläche gleich schnell ab und man spricht von fehlender Porendiffusionsbehinderung der Umsetzung. Ein Wert von $\eta \gg 1$ ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktion durch Übertemperatur in den Poren schneller als an der Oberfläche abläuft.

Die Konzentrationsverteilung einer Komponente (i) in einem porösen Katalysatorkorn kann durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$\nabla^2 w_i \rho = \frac{r_i \cdot M_i}{D_{\text{eff}}} \quad (3.3.2.1-2)$$

oder in dimensionsloser Form

$$\nabla^2 w_i \rho' = \frac{r_i \cdot M_i}{D_{\text{eff}}} \cdot \frac{L^2}{w_{is} \rho_s} \quad (3.3.2.1-3)$$

Die dimensionslose Größe der rechten Seite der Gleichung 3.3.2.1-3 gilt dann als eine charakteristische Zahl der Konzentrationsverteilung in dem Katalysatorkorn. Ersetzt man r_i durch $r_{i,\text{eff}}$ in dieser Größe, dann kommt man auf die berechenbare dimensionslose Größe

$$\phi = \frac{r_{i,\text{eff}}}{D_{\text{eff}}} \cdot \frac{L^2 M_i}{w_{is} \rho_s}, \text{ die ebenso die Konzentrationsverteilung}$$

der Komponente (i) in dem Katalysatorkorn charakterisiert. Diese Größe ϕ wurde von Wagner /106/ und von Weisz /110/ für eine Reaktion 1. Ordnung in kugelförmigen Körnern durch folgende Beziehung definiert

$$\phi = \phi_s^2 = \frac{R^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \frac{r_{i,\text{eff}} \cdot M_i}{w_{is} \rho_s} \quad (3.3.2.1-4)$$

wobei ϕ_s der Thielemodul für kugelförmige Körner ist /87 /.

$$\phi_s = R \sqrt{\frac{k_v (\rho_s w_{is})^{m-1} \cdot M_i}{D_{\text{eff}}}} \quad (3.3.2.1-5)$$

Analog kann man als für die Temperaturverteilung in dem Korn charakteristische Größe die dimensionslose Größe $[(-\Delta H_{1,R})r_{i,eff}^L / \lambda_p T_s]$ ableiten. Weisz und Hicks /109/ definieren eine andere Größe $\beta = \rho_s w_s (-\Delta H_{1,R}) D_{eff} / \lambda_p T_s M_1$ zur Charakterisierung der Temperaturverteilung. β stellt damit die maximale relative Temperaturdifferenz im Korn $[(T - T_s)/T]$ dar und ist bei isothermen Körnern gleich Null. Mehrere Autoren /6,14,80,88,97,98,109/ haben durch die simultane Lösung der Gleichungen zur Beschreibung der Konzentrations- und Temperaturverteilung im porösen Katalysatorkorn /87/ unter verschiedenen Voraussetzungen den Porenausnutzungsgrad berechnet. Für Reaktionen 1. Ordnung in kugelförmigen Körnern geben Weisz und Hicks /109/ Auftragungen von η gegenüber ϕ mit β und γ als Parameter an. Diese Auftragungen sind auch in anderen Literaturstellen zu finden z.B. /87/.

4. Ein fehlender Einfluß der Porendiffusion auf die Gesamtumssetzungsgeschwindigkeit kann auch durch Prüfung auf die Erfüllung bestimmter Kriterien festgestellt werden. Die Erfüllung dieser Kriterien entspricht einem Wert von $\eta > 0,95$. Einige dieser Kriterien sind in Tabelle 3.3.2.1-3 zusammengefaßt. Dabei ist ein isothermes Korn vorausgesetzt.

Als Kriterium für ein isothermes Korn gilt nach Anderson / 1 /:

$$\left| \frac{d^2}{4} \frac{\Delta H_{1,R} r_{i,eff}}{\lambda_p T^0} / (3/4\gamma) \right| < 1 \quad (3.3.2.1-6)$$

wobei $\gamma = E/R_g T^0$ ist.

Ist das Katalysatorkorn nicht als isotherm zu betrachten, dann ist nach Weisz und Hicks /109/ der Einfluß der

Porendiffusion vernachlässigbar, wenn

$$\left| \frac{d_p^2 M_1 r_{i, \text{eff}}}{4 D_{\text{eff}} w_{is} \rho_s} \exp \left(\frac{\beta \gamma}{1 + \beta} \right) \right| < 1 \quad (3.3.2.1-7)$$

Tabelle 3.3.2.1-3

Zusammenfassung einiger Kriterien für fehlende Porendiffusion / 53 /.

Literatur- stelle	Kriterium	Bemerkungen
Weiss- Prater /111/	$\frac{M_1 r_{i, \text{eff}} R_p^2}{\rho_s w_{is} D_{\text{eff}}} < 6,0 \text{ (0.Ord.)}$ $< 1,0 \text{ (1.Ord.)}$ $< 0,3 \text{ (2.Ord.)}$	für irreversible isotherme Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung.
Bischoff / 10 /	$\frac{M_1 r_{i, \text{eff}} R_p^2 \zeta(w_i)_{w_i = w_{is}}}{2 \rho_s \int_{w_i}^{w_{is}} D_{\text{eff}}(w_i) \zeta(w_i) dw_i} < 1$	für isothermen Umsatz bei beliebiger bekannter Kinetik. $\zeta(w)$ ist die Konzentrationsfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit.
Hudgins / 55,56/	$\frac{M_1 r_{i, \text{eff}} R_p^2}{w_{is} D_{\text{eff}}} < \frac{1}{w_{is}} \frac{r(w_{is})}{r'(w_{is})}$	für beliebige unbekannte Kinetik. $r(w_{is})$ und $r'(w_{is})$ sind die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. deren erste Ableitung nach der Konzentration des limitierenden Reaktanden unter Bedingungen an der Kornoberfläche.
Aris / 2 / Slinko /92/	$d_p < 3 D_{\text{eff}, s} / 100 r(w_{is})$	
Kubota / 66 /	$\frac{M_1 r_{i, \text{eff}} R_p^2}{\rho_s w_{is} D_{\text{eff}}} < \frac{1}{(1+\theta)^n}$	$\theta = (1-\nu) y_{1s}$ für die Reaktion $A_1 = \nu A_2$

Tabelle (3.3.2.1-4) stellt die Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Einflusses des Partikeldurchmessers auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit dar. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wurde dabei mit Hilfe eines vereinfachten isothermen Reaktormodells berechnet.¹⁾ Die Werte von η wurden aus den Auftragungen von Weisz und Hicks /109/ entnommen. Zur Berechnung des Parameters γ wurde $E = 76,18 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$ (s. Kapitel 4) eingesetzt.

γ berechnet sich damit zu 19,37 und wurde zu 20 approximiert. Der Parameter β wurde zu $6,22 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,04 \cdot 10^{-3}$ bei einem Tortuositätsfaktor von 1 bzw. 6 errechnet²⁾. Diese kleinen Werte von β entsprechen einem isothermen Katalysatorkorn. Dieses Ergebnis wurde überprüft durch die Berechnung des Kriteriums von Anderson (Gleichung 3.3.2.1-6) Das Kriterium wurde zu 0,07 berechnet und spricht ebenfalls für ein isothermes Katalysatorkorn.

Die Ergebnisse in der Tabelle 3.3.2.1-4 zeigen, daß die Partikeldurchmesseränderung keinen signifikanten Einfluß auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit hat. Darüberhinaus liegen die Werte von η in der Nähe von 1. Damit wurde in diesem Bereich mit keinem Einfluß der Porendiffusion auf die Umsetzungsgeschwindigkeit gerechnet.

Tabelle 3.3.2.1-4

Ergebnisse der Versuche bei verschiedenen Partikeldurchmessern. Die Versuche wurden bei $\bar{T} = 200^\circ\text{C}$, $\bar{m} = 2,26$ und bei $\bar{\tau} = 0,94\text{s}$ durchgeführt.

N	$d_p^1)$ [m]	$\bar{\tau}_{i,eff}$ Mol Vina/m ³ s	ϕ [-]		η [-]	
			$\tau=1$	$\tau=6$	$\tau=1$	$\tau=6$
1	$4,94 \cdot 10^{-3}$	$5,54 \cdot 10^{-4}$	0,45	2,7	1	0,9
2	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$5,23 \cdot 10^{-4}$	0,33	2,0	1	0,9
3	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	0,18	1,1	1	1
4	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,8	1	1

¹⁾ siehe Anhang (A.4)

²⁾ Üblicherweise liegt der Wert von β zwischen 1 und 6 /87/.

3.3.2.2 Einfluß der axialen Dispersion

Nach Young und Finlayson /118/ kann der Einfluß der axialen Dispersion auf die Temperatur- und Konzentrationsverteilung in einem Festbettreaktor vernachlässigt werden, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\max \left[\frac{dx/d(z'/dp)}{Pe_{m,z}} \right] = \kappa_1 \ll 1 \quad (3.3.2.2-1)$$

und

$$\max \left[\frac{dT'/d(z'/dp)}{Pe_{h,z}} \right] = \kappa_2 \ll 1 \quad (3.3.2.2-2)$$

Die Erfüllung dieser Kriterien bei einem Versuch mit der höchsten Temperatursteigerung und bei folgenden Definitionen der dimensionslosen Größen

$$x = y_3 \quad (3.3.2.2-3)$$

$$T' = T / (T_{\max} - T_w)^{-1} \quad (3.3.2.2-4)$$

und unter Annahme, daß als erste Näherung

$Pe_{m,z} = Pe_{h,z} = 2^2) / 64 /$ ist, wurde geprüft. Die berechneten Werte von κ_1 und κ_2 waren $7 \cdot 10^{-4}$ und 0,022; somit wurde die Zulässigkeit einer Vernachlässigung der axialen Dispersion bei der Beschreibung des Versuchsreaktors bestätigt.

3.3.2.3 Einfluß der radialen Temperatur- und Konzentrationsprofile

Eine sichere Methode zur Beurteilung der Gültigkeit der

¹) Diese Definition von T' scheint im Vergleich zu der Definition von Young und Finlayson als $T' = T / (T^\circ - T_w)$ zweckmäßiger zu sein. / 64 /

²) Da der wahre Wert von $Pe_{h,z}$ größer als 2 ist, gibt diese Annahme bei der Prüfung hinsichtlich κ_2 eine größere Sicherheit.

Annahme von vernachlässigbaren radialen Gradienten besteht darin, daß man durch Lösung des zweidimensionalen Modells des Versuchsreaktors prüft, ob die Berücksichtigung der radialen Gradienten eine signifikante Verbesserung gemessen an der Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten bringen kann.

In der vorliegenden Arbeit konnte aber von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß die Stabilitätsgrenze des Reaktors experimentell bestimmt werden konnte. Damit läßt sich die Annahme von vernachlässigbaren radialen Gradienten dadurch prüfen, daß man zwischen den experimentell bestimmten und den mit Hilfe einer eindimensionalen Beschreibung des Reaktors berechneten Stabilitätsgrenzen vergleicht. Eine Übereinstimmung der beiden Stabilitätsgrenzen deutet darauf hin, daß die eindimensionale Beschreibung des Reaktors genügend genau ist. Diese Methode hat den Vorteil, daß sie den Fehler dort sucht, wo er am stärksten vergrößert wird, d.h. an der Stabilitätsgrenze.

Als auf eindimensionale Beschreibung des Reaktors basierendes Stabilitätskriterium gibt Valstar /103/ folgende Beziehung an:

$$\delta_1 = \left| \frac{4 \alpha_m}{d_t} \frac{T^\circ (\theta_{\text{crit}} - \theta_k)}{\Delta H_{1,R} r_1} \right| > 1 \quad (3.3.2.3-1)$$

wobei

$$\theta_k = (T_k - T^\circ) / T^\circ, \quad (3.3.2.3-2)$$

$$\theta_{\text{crit}} = A - 1 - \sqrt{A^2 - 2A}, \quad (3.3.2.3-3)$$

$$A = E / 2R_g T^\circ \quad (3.3.2.3-4)$$

Der Wert von δ_1 wurde an der experimentell bestimmten

Stabilitätsgrenze zu 0,88 berechnet. Dieser Wert wurde als genügend nahe zu 1 liegend betrachtet und damit wurde die eindimensionale Beschreibung des Versuchsreaktors als genügend genau angenommen.

Ein zweites Stabilitätskriterium, basierend auf der zweidimensionalen Beschreibung des Reaktors mit der Annahme von parabolischen radialen Temperaturprofilen (pseudo-homogene-quasieindimensionale Beschreibung), wurde auch von Valstar /103/ abgeleitet. Das Kriterium lautet:

$$\delta_2 = \left| \frac{4\alpha_m T^\circ \bar{\theta}_{crit}}{\Delta H_{i,R} d_t r_1} \right| \geq 1 \quad (3.3.2.3-5)$$

wobei

$$\bar{\theta}_{crit} = \frac{\theta_{crit}}{2 - \alpha_m / \alpha_w} \quad (3.3.2.3-6)$$

Der Wert von δ_2 wurde an der experimentell bestimmten Stabilitätsgrenze zu 0,82 berechnet. Ein Vergleich zwischen den Werten von δ_1 und δ_2 deutet darauf hin, daß durch die Verwendung eines zweidimensionalen Modells zur Beschreibung des Versuchsreaktors keine Verbesserung hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten der abhängigen Variablen zu erwarten ist. Offensichtlich hängt das von den Versuchsbedingungen und der behandelten Reaktion ab.

3.3.3 Bestimmung des Reaktormodellparameters α_m

Im Vergleich zu dem zweidimensionalen Modell mit den drei Transportparametern D , λ_{eff} und α_w , enthält das eindimensionale Modell α_m als einzigen Transportparameter.

Zur Berechnung von α_m geben mehrere Autoren empirische Beziehungen der allgemeinen Form

$$\alpha_m = f(\text{Re}_p, \frac{l_t}{d_t}, \frac{d_p}{d_t}, \lambda_f, d_t) \quad (3.3.3-1)$$

an /18,62,70,71,113,114/.

Diese Beziehungen sind alle in Untersuchungen formuliert, in denen der Wärmetransport im Festbett mit einem ein-dimensionalen Modell mit α_m als einzigen Parameter beschrieben wird.

Die Verwendung dieser Gleichungen wurde von Valstar /103/ kritisiert, mit der Begründung, daß sie Werte von α_m liefern, die für eine Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Temperaturprofilen in seiner kinetischen Untersuchung im Vergleich zu von ihm selbst bestimmten α_m zu klein waren.

Bhattacharyya und Pei /8 / und Balakrishnan und Pei /3 / geben zur Berechnung von α_m eine mechanistische Beziehung an, in der sie vernachlässigt haben, daß der Wärmetransport von einem Partikel zum anderen durch die Strömung der fluiden Phase verbessert wird. Darüber hinaus kommt der besondere Charakter des Wärmetransports an der Wand des Festbetts nicht zum Ausdruck.

Hennecke /45 / berechnet aber den mittleren Widerstand zur Wärmeabfuhr bzw. Wärmezufuhr in der Schüttung als Kombination aus dem Wärmetransport-Widerstand in dem Kern der Schüttung und an der Wand nach folgender Gleichung

$$\frac{1}{\text{Nu}_m} = \frac{1}{\text{Nu}_k} + \frac{1}{\text{Nu}_w} \quad (3.3.3-2)$$

Dabei läßt sich Nu_k nach Hennecke berechnen als Kombination beider Lösungen für lange und kurze Verweilzeiten

des zweidimensionalen Modells für den Wärmetransport im Festbett. Hennecke gibt aber folgende vereinfachte empirische Gleichung zur Berechnung von Nu_k für Schüttungen aus kugelförmigen Körnern an:

$$Nu_k = \sqrt{5,78^2 + \frac{4}{\pi} Pe \frac{d_t}{L_t}} \quad (3.3.3-3)$$

Crider und Foss / 19 / gehen davon aus, daß die Ergebnisse der ein- und zweidimensionalen Beschreibung übereinstimmen sollen und geben folgende Gleichung zur Berechnung von α_m an:

$$\alpha_m = \frac{\lambda_{eff}}{d_t} \beta_1^2 \quad (3.3.3-4)$$

dabei ist β_1 die kleinste Wurzel folgender Gleichung:

$$B_1(\beta) - \frac{d_t \alpha_w}{\lambda_{eff}} B_0(\beta) = 0 \quad (3.3.3-5)$$

wobei B_0 und B_1 Besselfunktionen 0. und 1.Ordnung sind.

Als Näherung für diese Gleichung geben Crider und Foss folgende Gleichung an:

$$\frac{1}{\alpha_m} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{d_t}{6,133 \lambda_{eff}} \quad (3.3.3-6)$$

Der Fehler, der durch diese Näherung gemacht wird, liegt bei $\pm 7\%$.

Setzt man ein parabolisches radiales Temperaturprofil voraus, dann gilt für die Berechnung von α_m folgende Gleichung:

$$\frac{1}{\alpha_m} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{d_t}{8 \lambda_{eff}} \quad (3.3.3-7)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde α_m aus λ_{eff} und α_w aus der Gleichung (3.3.3-6) berechnet.

Diese Gleichung setzt aber bekannte α_w und λ_{eff} voraus, deren Bestimmungsmethoden in 3.3.3.2 und 3.3.3.1 behandelt sind. Darüberhinaus wurde bei der Versuchsauswertung, wobei die Versuche bei konstantem Re_p durchgeführt wurden α_m als zusätzlicher Parameter bei dem Optimierungsverfahren betrachtet.

3.3.3.1 Bestimmung von λ_{eff}

Für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit durchströmter Schüttungen setzt Schlünder /89/ λ_{eff} additiv zusammen aus der effektiven Wärmeleitfähigkeit der nichtdurchströmten Schüttung und der effektiven Wärmeleitfähigkeit durch konvektive Quermischung. Ausgehend davon, daß der Wärmetransport von einer Kugel zur anderen verbessert wird, wenn das Fluid nicht ruht, sondern strömt, schlägt Zehner /119/ eine Gleichung vor, die durch Messungen sehr gut bestätigt wird. Mit Hilfe der Messungen von Feind /¹/ gelang es Hennecke /45/ die Gleichung von Zehner so zu erweitern, daß sie auch für Schüttungen aus Zylindern, Hohlzylindern und gebrochenem Gut gilt. Diese Gleichung von Hennecke wurde hier zur Berechnung von λ_{eff} verwendet. Die Gleichung ist aber sehr umfangreich und wird deshalb nur in Form eines Fortranprogrammes im Anhang aufgeführt.

3.3.3.2 Bestimmung von α_w

Zur Berechnung des Wandwiderstandskoeffizienten α_w werden in der Literatur zahlreiche Korrelationen angegeben. Beek / 5/ empfiehlt, bei der Reaktorberechnung für Schüttungen aus Kugeln die Gleichung von Thoenes und Kramers /99/ zu benutzen und für Zylinder die Gleichung von Hanratty /43/. Da die beiden Gleichungen nur für $Pe_d \geq 50$ gelten und die Wärmeleitfähigkeit der Partikel als nicht von Einfluß betrachtet wird gibt Hlavacek /51/ der Formel von

¹) C.I.T. 38, 1085 (1966)

Yagi und Kunii /113/ den Vorzug. In /45 / gibt Hennecke zur Berechnung von α_w eine Gleichung an, die mit den Messungen von Yagi und Wakao /115/ besser als die Gleichung von Yagi und Kunii übereinstimmt und die in etwa die gleichen Wandwärmekoeffizienten gibt, die Valstar, Bik und Van den Berg /104/ annehmen mußten, um die berechneten und gemessenen Temperaturprofile in ihren kinetischen Untersuchungen in Übereinstimmung zu bringen. Dagegen hat die Gleichung von Yagi und Kunii erheblich kleinere Werte geliefert.

Diese Gleichung von Hennecke wurde in der vorliegenden Arbeit zur Berechnung von α_w verwendet. Die Gleichung ist im Anhang mit der Gleichung zur Berechnung von λ_{eff} in Form eines Fortranprogrammes aufgeführt.

Kapitel 4

Die in der vorliegenden Arbeit zur Erstellung des Reaktionsmodells für die Vinylacetatsynthese durchgeführten Versuche können in zwei Gruppen unterteilt werden:

1. Vorversuche
2. Sequentiell geplante Versuche

In den folgenden Unterkapiteln 4.1 und 4.2 sind diese Versuche und ihre Ergebnisse dargestellt. Zur Überprüfung des erhaltenen Reaktionsmodells (s. 4.3) sind u.a. die Ergebnisse der Nachrechnung eines technischen Reaktors im Vergleich zur aktuellen Reaktorleistung vorgelegt. Schließlich folgt im Unterkapitel 4.4 eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

4.1 Vorversuche

4.1.1 Untersuchung der katalytischen Wirkung der Anlage ohne Zn-acetat

Bei 200 °C und bei verschiedenen Anfangsmolarverhältnissen der Reaktanden¹⁾ ($m^0 = 1 - 6 \text{ MolAc/MolHAc}$) sind Versuche durchgeführt worden, mit dem Ziel, die katalytische Wirkung eines Bettes von Aktivkohle zu untersuchen. Bei diesen Versuchen wurde keine Umsetzung festgestellt; es läßt sich daraus schließen, daß weder die Werkstoffe der Anlage noch die Aktivkohle allein eine katalytische Wirkung haben.

4.1.2 Bestätigung des Reaktormodells

Um zu prüfen, ob man ein pseudohomogenes-eindimensionales Reaktormodell, wie es im Unterkapitel 3.2 abgeleitet ist,

¹⁾ Molarverhältnis zwischen Acetylen und Essigsäure im Reaktionsgemisch am Reaktoreingang.

zur Beschreibung des Versuchsreaktors anwenden kann, wurden Versuche durchgeführt, mit dem Ziel, folgende Voraussetzungen zu prüfen:

1. Der Reaktor kann als pseudohomogen betrachtet werden.
2. Die radialen Temperatur- und Konzentrationsgradienten können vernachlässigt werden.
3. Die axiale Dispersion ist vernachlässigbar.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind im Unterkapitel 3.3.2 ausführlich aufgeführt, dabei wurden alle obigen Voraussetzungen bestätigt.

4.1.3 Parameterermittlung

Weitere Versuche sind dann bei verschiedenen Anfangsmolarverhältnissen ($m^0 = 1 - 6 \text{ MolAc/MolHAc}$) und verschiedenen Eintrittstemperaturen ($T^0 = 170, 185 \text{ und } 200 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt worden, um Schätzwerte für die Parameter des als richtig betrachteten von Valstar /103/ angegebenen Reaktionsmodells (s. 3.2.2.2) zu ermitteln. In ausführlicher Form lautet dieses Modell¹⁾:

$$r_3 = \frac{B'_1 \exp(-B_2/R_g T) p_1}{(1 + \exp((B_3 T - B_4)/R_g T) p_2 + \exp((B_5 T - B_6)/R_g T) p_3)} \quad (4.1.3-1)$$

wobei B'_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 und B_6 die Modellparameter sind. Die durchgeführten Versuche, die auch Wiederholversuche enthalten, sind in Abb. 4.1.3-1 dargestellt. Die Einstellungen anderer Einstellvariablen sind in einer ausführlicheren Darstellung dieser Versuche (Tabelle 4.1.3-1) gegeben.

¹⁾ Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten wurde hier durch folgende Beziehung berücksichtigt $/32/$: $K = K' \exp(-\Delta H_{\text{ads}}/R_g T)$.

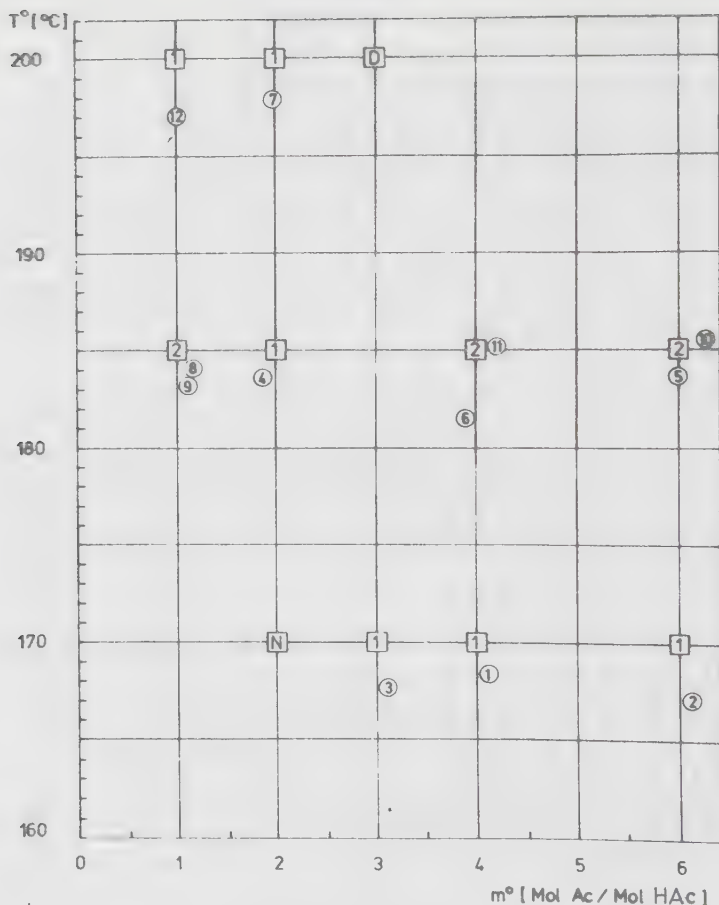


Abb. 4.1.3-1: Lage der Versuche zur Parameterermittlung im zweidimensionalen Versuchsraum.

- n gewählte Versuchspunkte mit n Wiederholungen
- i wirklich durchgeführte Versuche (vgl. Tabelle 4.1.3-1)
- D Bedingungen führen zum Durchgehen des Versuchsreaktors
- N Bedingungen führen zu sehr niedrigem Umsatz

Tabelle 4.1.3-1

Werte der Einstellvariablen bei den Vorversuchen zur
Parameterermittlung

Vers. Nr.	G kg/m ² s	W _k kg	d _p m	P _v atm	m° $\frac{\text{MolAc}}{\text{MolHAc}}$	T=°T _k °C
1	0,060	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	4,06	168,06
2	0,053	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	6,13	166,96
3	0,059	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	3,13	167,67
4	0,056	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	1,83	183,63
5	0,053	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	5,97	183,63
6	0,054	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	3,94	181,31
7	0,061	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	1,92	197,92
8	0,067	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	1,11	183,81
9	0,068	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	1,08	183,43
10	0,053	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	6,23	185,36
11	0,054	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	4,15	185,12
12	0,069	30 · 10 ⁻³	0,0025	1,07	1,00	197,18

Der Versuchsreaktor stellt hier ein System mit zwei Antworten (Konzentration und Temperatur) dar. Da bei jedem Versuch das axiale Temperaturprofil als Temperaturmessungen ($T_1, T_2, \dots, T_\ell$) und die Vinylacetatkonzentration nach dem Reaktor als einzige Konzentrationsmessung erhalten wurden (s. 2.2.1 und 2.2.2), stellt jede Einstellung des Einstellvariablenvektors ($\underline{x}$) ℓ Versuchspunkte dar, entsprechend $2 \times \ell$ Antworten bzw. Messungen, wobei ($\ell - 1$) Konzentrationsmessungen fehlen.

Schätzwerte der Parameter wurden dann durch nichtlineare Regression ermittelt, wobei es sich um ein Problem handelt, in dem ein System mit zwei Antworten mit einem Modell in Form von zwei Differentialgleichungen und den dazugehörigen Randbedingungen (Gl.3.3.1-13 bis Gl.3.3.1-16) beschrieben ist (vgl. Tabelle 1.2.1-2).

4.1.3.1 Kriterium zur Parameterermittlung

Zur Ermittlung von Schätzwerten der Parameter wurde hier das Kriterium ψ_2 (s. Tabelle 1.2.1-1) übernommen¹⁾.

Wegen der fehlenden n_v ($\ell - 1$) Konzentrationsmeßwerte wurde das Kriterium nach einem Vorschlag von Emig et al. /33/ modifiziert²⁾. Das Kriterium lautet dann:

$$\psi_2 = \sum_{i=1}^{n_v} \left(\frac{\sum_{j=1}^{\ell} (T_{j,i} - \hat{T}_{j,i})^2}{w_1^i} + \frac{(y_{3,i} - \hat{y}_{3,i})^2}{w_2^i} \right) \stackrel{!}{=} \min_b \quad (4.1.3.1-1)$$

wobei die Gewichte w_1^i und w_2^i sich nach folgenden Beziehungen berechnen lassen:

$$w_1^i = s_T^2 \cdot \ell \quad (4.1.3.1-2)$$

$$w_2^i = s_{y_3}^2 \quad (4.1.3.1-3)$$

Dabei sind s_T^2 und $s_{y_3}^2$ ³⁾ Schätzwerte für die Varianzen σ_T^2 bzw. $\sigma_{y_3}^2$, die sich berechnen zu:

¹⁾ Hier wird angenommen, daß $\sigma_{T,y_3}^2 = 0$ ist. Schätzwerte für σ_T^2 und $\sigma_{y_3}^2$ wurden nach Gl. 4.1.3.1-4 bzw. 4.1.3.1-5 berechnet.

²⁾ Durch diese Modifikation ist bei der Gewichtung der Quadratsummen auch die Anzahl der Messungen der verschiedenen Antworten berücksichtigt (s. Gl. 4.1.3.1-2).

³⁾ Es wird angenommen, daß s_T^2 und $s_{y_3}^2$ nicht von dem Meßniveau abhängen.

$$s_T^2 = \sum_{j=1}^m \left(\sum_{k=1}^{n_{Tj}} (T_{k,j} - \bar{T}_j)^2 / (n_{Tj} - 1) \right) \quad (4.1.3.1-4)$$

$$s_{y_3}^2 = \sum_{j=1}^{m'} \left(\sum_{k=1}^{n_{y_3j}} (y_{3k,j} - \bar{y}_{3j})^2 / (n_{y_3j} - 1) \right) \quad (4.1.3.1-5)$$

wobei n_{Tj} und n_{y_3j} die Zahl der Wiederholungen bei der j-ten-Temperatur- bzw. Konzentrationsmessung und m bzw. m' die Zahl der Temperatur- bzw. Konzentrationsmessungen sind. Die nach Gl. 4.1.3.1-4 und Gl. 4.1.3.1-5 berechneten Werte für s_T^2 und $s_{y_3}^2$ waren $1,74$ bzw. $8,93 \cdot 10^{-7}$.

4.1.3.2 Rechenprogramm zur Parameterermittlung

Zur Parameterermittlung durch nichtlineare Regression nach dem in Gl. 4.1.3.1-1 formulierten Kriterium wurde ein FORTRAN IV-Programm erstellt. Abb. 4.1.3.2-1 stellt ein Fließbild dieses Programms dar.

In diesem Programm erfolgt die Minimierung des Kriteriums nach der Methode von Powell /52,82/. Die zur Berechnung des Kriteriums immer wieder notwendige Lösung des Reaktor-modells wird dabei numerisch nach einem modifizierten Runge-Kutta-Verfahren erhalten (Runge-Kutta-Merson /82/). Um die Konvergenz bei der Minimumsuche zu beschleunigen, wurde der präexponentielle Faktor (Parameter B_1') in dem Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3-1) durch Umformung (Reparametrisierung /34/) in den Exponenten gebracht. Damit lautet das Modell:

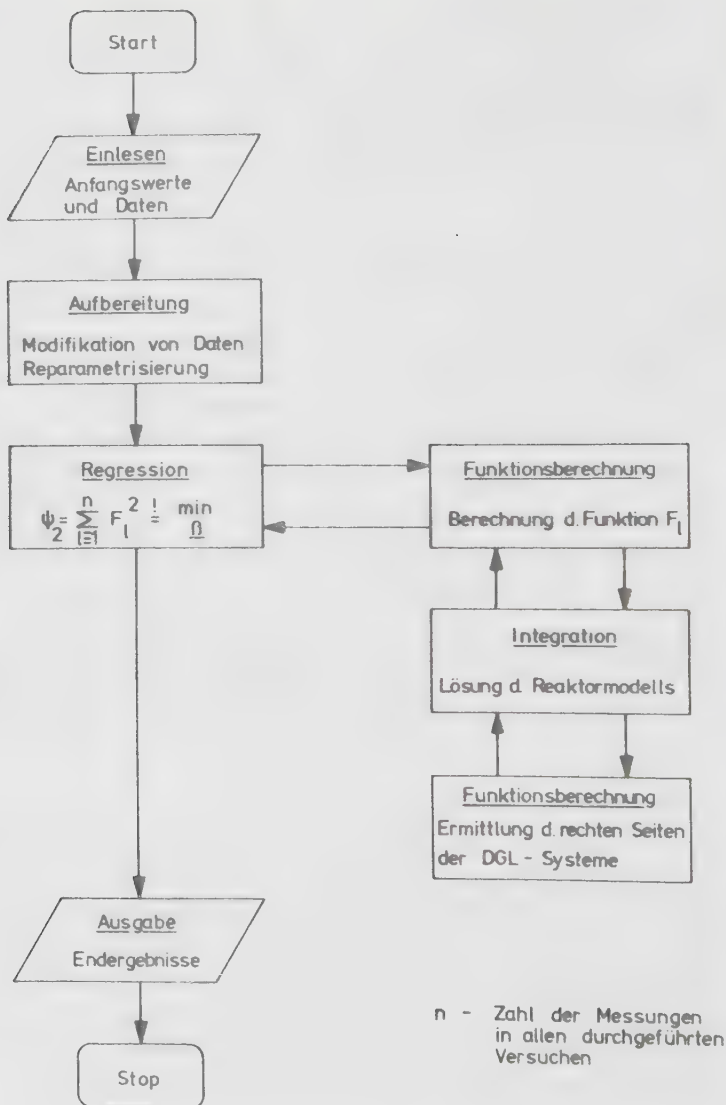


Abb. 4.1.3.2-1: Fließdiagramm für das Programm zur Parameterermittlung.

$$\bar{r}_3 = \frac{\exp((B_1 R T - B_2)/R T) p_1}{[1 + \exp((B_3 T - B_4)/R T) p_2 + \exp((B_5 T - B_6)/R T) p_3]} \quad (4.1.3.2-1)$$

Als Startwerte der Regressionsparameter b_2^0 , b_3^0 , b_4^0 , b_5^0 und b_6^0 wurden die von Valstar /95/ angegebenen Schätzwerte der Parameter B_2 , B_3 , B_4 , B_5 und B_6 übernommen. Die bei den Versuchen zur Untersuchung der Filmdiffusion "gemessenen" Werte der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit $\bar{r}_{3, \text{eff}}$ (Tabelle 3.2.1-1) wurden dann verwendet, um mit Hilfe der Gl. 4.1.3.2-1 einen Startwert b_1^0 für den Parameter B_1 zu berechnen. Die Anfangswerte der Parameter sind in Tabelle 4.1.3.2-1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1.3.2-1

Anfangswerte der Parameter des hyperbolischen Reaktionsmodells Gl. 4.1.3.2-1

Parameter	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6 ¹⁾
Anfangswert	13,92	85,10 10^3	-71,30	-31,50 10^3	169,5	70,3 10^3

Die nach Hennecke /45/ (s. Anhang 5) berechneten Reaktormodellparameter α_m (vgl. Tabelle 4.1.3.2-2) wurden während der Auswertung geprüft, indem $\bar{\alpha}_m$ als zusätzlicher Regressionsparameter mit einbezogen wurde und dieser berechnete optimale Wert mit den nach Hennecke berechneten Werten verglichen wurde²⁾).

¹⁾ Dieser von Valstar /103/ angegebene Wert für die Adsorptionenthalpie von Vinylacetat an Aktivkohle steht im Widerspruch dazu, daß die Chemisorption ein exothermer Vorgang ist (vgl. Gl. 3.1.3-1).

²⁾ Da die Versuche zur Parameterermittlung bei konstanter Querschnittsbelastung (G) durchgeführt wurden, genügt es hier bei der Prüfung von α_m einen mittleren Wert α_m für alle Vorversuche zu berechnen.

Tabelle 4.1.3.2-2

Berechnete Werte des Reaktormodellparameters α_m

Vers.-Nr.	1	2	3	4	5	6
α_m kJ/m ² s°K	0,0221	0,0223	0,0221	0,0215	0,0227	0,0223

Vers.-Nr.	7	8	9	10	11	12
α_m kJ/m ² s°K	0,0223	0,0215	0,0215	0,0226	0,0223	0,0219

4.1.3.3 Regressionsergebnisse

Wegen der relativ großen Zahl der Regressionsparameter (p) - 6 Reaktionsmodellparameter und ggfs. der Reaktormodellparameter ($\bar{\alpha}_m$) - und wegen der großen Zahl der Versuchspunkte (165), wurde hier die Regression in Stufen durchgeführt. Die Regressionsergebnisse sind in folgenden Tabellen dargestellt:

Tabelle 4.1.3.3-1

Regressionsergebnisse bei der Auswertung der Versuche 2, 3, 7 und 12¹⁾. (b_3 , b_4 , b_5 und b_6 hatten während der Regression die von Valstar /103/ angegebenen Werte und sind konstant gehalten worden.

Regressionsparameter ²⁾	b_1	b_2	$\bar{\alpha}_m$	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte	13,92	85,1 10 ³	0,0223	519,46
Endwerte	19,69	105,7 10 ³	0,0213	7,42

¹⁾ Die Versuche 2, 3, 7 und 12 stellen den Rand des bisher untersuchten Bereichs dar (s. Abb. 4.1.3-1).

²⁾ siehe S. 91

Tabelle 4.1.3.3-2

Regressionsergebnisse bei der Auswertung aller 12 Versuche. (b_3 , b_4 , b_5 und b_6 hatten während der Regression die von Valstar /103/ angegebenen Werte und sind konstant gehalten worden.

Regressionsparameter	b_1	b_2	$\bar{\alpha}_m$	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte	19,69	$105,7 \cdot 10^3$	0,0213	85,36
Endwerte	18,85	$102,2 \cdot 10^3$	0,0249	65,77

Tabelle 4.1.3.3-3

Regressionsergebnisse bei der Auswertung aller 12 Versuche

Regressionsparameter	b_1	b_2	b_3	b_4
Anfangswerte	18,85	$102,2 \cdot 10^3$	-71,30	$-31,5 \cdot 10^3$
Endwerte	16,76	$94,79 \cdot 10^3$	23,26	$18,69 \cdot 10^3$

Regressionsparameter	b_5	b_6	$\bar{\alpha}_m$	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte	169,5	$70,3 \cdot 10^3$	0,0243	66,51
Endwerte	352,1	$161,5 \cdot 10^3$	0,0222	42,54

²⁾ Erfahrungsgemäß ist das Kriterium zur Parameterermittlung ψ_j wenig empfindlich gegenüber den Adsorptionsgleichgewichtskonstanten (b_3 , b_4 , b_5 und b_6)/64/.

Tabelle 4.1.3.3-3 zeigt, daß der bei der Auswertung aller Vorversuche als optimaler Wert des Reaktorparameters $\bar{\alpha}_m$ ermittelte Wert nahe an den nach Hennecke /45/ berechneten Werten (s. Tabelle 4.1.3.2-2) liegt. Die nach Hennecke berechneten Werte für α_m konnten damit als zuverlässig betrachtet werden und wurden bei der Regression eingesetzt. Tabelle 4.1.3.3-4 zeigt, daß die Einsetzung der nach Hennecke /45/ berechneten Werte für α_m sogar zu einem etwas niedrigeren Wert der Zielfunktion geführt hat. Auch dies spricht für die Zuverlässigkeit dieser Werte.

Tabelle 4.1.3.3-4

Regressionsergebnisse bei der Auswertung aller 12 Versuche.

Regressionsparameter	b_1	b_2	b_3	b_4
Anfangswerte	16,76	$94,79 \cdot 10^3$	23,26	$18,69 \cdot 10^3$
Endwerte	16,66	$94,45 \cdot 10^3$	27,91	$23,04 \cdot 10^3$

Regressionsparameter	b_5	b_6	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte	352,10	$161,5 \cdot 10^3$	42,54
Endwerte	390,8	$180,5 \cdot 10^3$	42,12

Die in Tabelle 4.1.3.3-3 und Tabelle 4.1.3.3-4 dargestellten Ergebnisse zeigen auch, daß die Zielfunktion (ψ_2), wie es erfahrungsgemäß zu erwarten war (s. Fußnote S. 91) von den Schätzwerten der Parameter B_3 , B_4 , B_5 und B_6 weniger abhängt als von den Schätzwerten der Parameter B_1 und B_2 . Darüberhinaus stehen die positiven Schätzwerte

der Parameter B_4 und B_6 , die physikalisch als die Adsorptionseenthalpie von Essigsäure und Vinylacetat zu interpretieren sind (s. Fußnote S. 83) im Widerspruch dazu, daß Chemisorption ein exothermer Vorgang ist.

4.1.3.4 Beurteilung der Regressionsergebnisse

Obwohl bei der Beurteilung von Regressionsergebnissen bei nichtlinearer Regression die konturgetreuen gemeinsamen bzw. individuellen Vertrauensbereiche bzw. -intervalle mehr Aussagekraft haben, wurden hier zur Beurteilung der bei der Auswertung der Vorversuche erhaltenen Regressions-ergebnisse - wegen des mit der Berechnung der konturgetreuen Vertrauensbereiche bzw. -intervalle verknüpften größeren Rechenaufwandes /30/ - die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle berechnet.¹⁾

Die Beziehung zur Berechnung der linearisierten individuellen Vertrauensintervalle für die Schätzwerte von Parametern eines Modells in Form eines Differentialgleichungssystems - wie es hier der Fall ist - lautet (vgl. Tabelle 1.2.2-1):

$$\beta_k = \hat{b}_k \pm \sqrt{p_{kk}} s_U t_Y (n-p); \quad k = 1, 2, \dots, p \quad (4.1.3.4-1)$$

Für die Berechnung der Matrix $\underline{p}$, deren Diagonal-Elemente (p_{kk}) in Gl. 4.1.3.4-1 einzusetzen sind, wurde hier ein FORTRAN IV-Programm nach dem Rechenschema in Tabelle 1.2.2-2 erstellt. Abb. 4.1.3.4-1 stellt ein Fließbild dieses Programms dar. Die damit berechneten Werte der Diagonal-Elemente der Matrix $\underline{p}$ sind in Tabelle 4.1.3.4-1 gegeben. Die Berechnung des Schätzwertes s_U^2 der Fehlervarianz (σ_U^2) erfolgt dann nach folgender Beziehung /34/:

$$s_U^2 = \sum_{u=1}^r \left(\frac{S_{U,u}}{\sigma_u^2} \right) / \left(\sum_{u=1}^r n_u - p \right) \quad (4.1.3.4-2)$$

¹⁾ Bei der Beurteilung der Endergebnisse wurde der linearisierte gemeinsame Vertrauensbereich der Parameterschätzwerte berechnet.

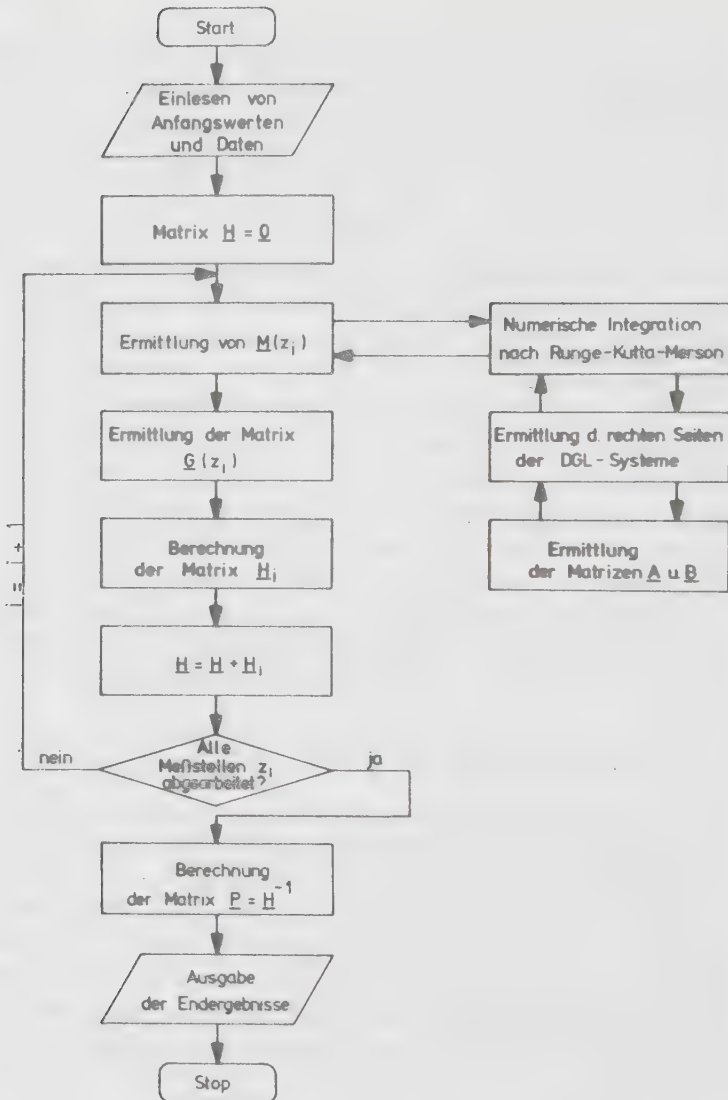


Abb. 4.1.3.4-1: Fließbild für das Programm zur Berechnung der Matrix P nach dem Schema in Tabelle 1.2.2-2.

In der Gleichung 4.1.3.4-2 wurde r (die Zahl der Systemantworten) gleich 2 eingesetzt und damit:

$$S_{U,1} = \sum_{i=1}^{n_{TG}} (T_i - \hat{T}_i)^2 \quad (4.1.3.4-3)$$

$$S_{U,2} = \sum_{i=1}^{n_{y,G}} (y_{3i} - \hat{y}_{3i})^2 \quad (4.1.3.4-4)$$

Für σ_u^2 wurden die Schätzwerte s_T^2 und $s_{y_3}^2$ für $u=1$ bzw. $u=2$ eingesetzt.

Die auf dieser Basis berechneten linearisierten individuellen Vertrauensintervalle sind in Tabelle 4.1.3.4-2 dargestellt.

Tabelle 4.1.3.4-1

Die Diagonal-Elemente der Matrix $\underline{P}$ berechnet für das hyperbolische Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1) nach 12 Versuchen

k	1	2	3	4	5	6
P_{kk}	25,91	35,12 10^7	22,33 10^5	50,30 10^{10}	55,79 10^5	13,50 10^{11}

Die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle ($\gamma = 0,95$) für die verschiedenen Schätzwerte der Parameter (Tabelle 4.1.3.4-2) zeigen, daß nur die Schätzwerte der Parameter B_1 und B_2 statistisch signifikant sind. Die Vertrauensintervalle aller anderen Schätzwerte sind sehr groß und schließen sehr große negative Werte ein¹⁾, wodurch

¹⁾ Das deutet darauf hin, daß die berechneten Schätzwerte für B_4 und B_6 nur zufällig positiv sind, d.h. die physikalisch erforderlichen negativen Werte für diese Parameter (s. Fußnote S. 83) widersprechen nicht den vorliegenden Versuchsdaten.

die Funktionen im Nenner des hyperbolischen Reaktionsmodells (Gl. 4.1.3.2-1) gegen Null gehen können und damit dieses Reaktionsmodell sich zu folgender Form vereinfachen läßt:

$$r_3 = \exp(B_1 R_g T - B_2) / R_g T) p_1 \quad (4.1.3.4-5)$$

Tabelle 4.1.3.4-2

Die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle ($\gamma=0,95$) für die Schätzwerte der Parameter im hyperbolischen Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1) nach 12 Versuchen.

Parameter	linearisierte individuelle Vertrauensintervalle $\gamma=0,95$			
B_1	7,72	$\leq$	B_1	$\leq$ 25,80
B_2	$61,16 \cdot 10^3$	$\leq$	B_2	$\leq$ $127,74 \cdot 10^3$
B_3	$- 2,63 \cdot 10^3$	$\leq$	B_3	$\leq$ $2,69 \cdot 10^3$
B_4	$- 12,37 \cdot 10^5$	$\leq$	B_4	$\leq$ $12,83 \cdot 10^5$
B_5	$- 1,31 \cdot 10^5$	$\leq$	B_5	$\leq$ $1,32 \cdot 10^5$
B_6	$- 1,89 \cdot 10^6$	$\leq$	B_6	$\leq$ $2,24 \cdot 10^6$

In dem folgenden Unterkapitel 4.2 muß noch die Möglichkeit untersucht werden, ob die Präzision der Schätzwerte der Parameter B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 und B_6 durch weitere geplante Versuche zu verbessern ist, oder ob das vereinfachte Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.4-5) zur Beschreibung der Daten ausreicht.

4.2 Sequentiell geplante Versuche

Nach der Parameterermittlung durch nichtlineare Regression und nach der Beurteilung der bisherigen Regressionsergebnisse durch Berechnung der linearisierten individuellen Vertrauensintervalle der erhaltenen Schätzwerte der Parameter wurden sequentiell geplante Versuche durchgeführt mit dem Ziel, mit möglichst wenigen Versuchen möglichst präzise Parameterschätzwerte zu erhalten.

Als Kriterium für die Versuchsplanung wurde hier das von Box und Lucas /13/ vorgeschlagene Determinantenkriterium verwendet (s. 1.2.4-2). Das Kriterium lautet

$$\text{Det } (\underline{H}) \stackrel{!}{=} \text{Max}_{\underline{x}} \quad (4.2-1)$$

Als Elemente des Einstellvariablenvektors ($\underline{x}$) kommen hier folgende Variablen in Frage:

1. Katalysatorpartikeldurchmesser (d_p)
2. Katalysatormenge (w_K)
3. Querschnittsbelastung (G)
4. Kühlmitteltemperatur (T_K)
5. Anfangsmolarverhältnis (m°)
6. Druck vor dem Reaktor (P_v)

Sind diese Variablen eingestellt, dann läßt sich die Verweilzeit ($\tau = G/w_K$), die Re_p -Zahl ($Re_p = Gd_p/\eta$) und Gasgemischeintrittstemperatur ($T^\circ = T_K$) berechnen.

Da der Einfluß des Druckes in dieser Untersuchung nicht zu berücksichtigen war¹⁾ und da der Katalysatorpartikeldurchmesser und die Re_p -Zahl allein keinen Einfluß auf die Leistung des Versuchsreaktors haben (s. 3.3.2) und da es außerdem einfacher war, die Katalysatormenge (w_K) im Lauf der Versuche konstant zu halten, wurden folgende Variablen als Elemente des Einstellvariablenvektors ($\underline{x}$) gewählt.

1. Das Anfangsmolarverhältnis (m°)
2. Die Kühlmitteltemperatur (T_K) und damit die Einstelltemperatur (T°).
3. Die Querschnittsbelastung (G) und dadurch auch die Verweilzeit (τ).

Die Einstellung dieser drei Variablen ($\underline{x}_j$) stellt im Versuchsraum einen Gitterpunkt dar. Jeder Gitterpunkt repräsentiert $2 \times \ell$ Versuchs- bzw. Meßpunkte, wobei ℓ die Zahl der Temperatur- bzw. Konzentrationsmeßstellen längs des Reaktors ist²⁾.

Bei der Versuchsplanung nach dem Determinantenkriterium (Gl. 4.2-1) wurde hier folgender Unterraum des gesamten Versuchsraums untersucht.

1. $m^\circ = 2 - 8$ MolAc/MolHAc mit einer Unterteilung von
 $m^\circ = 2$ MolAc/MolHAc
2. $T^\circ = 160 - 200$ °C mit einer Unterteilung von
 $T = 10$ °C
3. $G = 0,05, 0,1$ und $0,2$ kg/m²s

¹⁾ Die Vinylacetatsynthese wird in der Praxis bei Normaldruck durchgeführt (s. 3.2.2.1).

²⁾ Da die Konzentration nur am Ende des Reaktors gemessen wurde, fehlten bei jedem Gitterpunkt bzw. Versuch ($\ell - 1$) Konzentrationsmessungen.

Die entsprechenden Gitterpunkte sind in Abb. 4.2-1 dargestellt. Sie stellen einen Bereich dar, der hinsichtlich der Molarverhältnisse (m) und der Temperatur (T) den technischen Bereich einschließt. Die maximale Querschnittsbelastung (G) von $0,2 \text{ kg/m}^2\text{s}$ liegt etwas niedriger als die Querschnittsbelastung in dem technischen Reaktor ($G = 0,29 \text{ kg/m}^2\text{s}$ - s. 4.3-2).

Ein FORTRAN IV-Programm wurde dann zur Berechnung des Determinantenwertes ($\text{Det}(\underline{H}(\underline{J}))$), der nach der Durchführung des j -ten Versuchs erreichbar wäre, erstellt. Abb. 4.2-2 stellt ein Fließbild dieses Programms dar.

In Tabelle 4.2-1 sind für 11 Gitterpunkte, bei denen noch mit wesentlicher Vergrößerung des Determinantenwertes zu rechnen ist, diese Determinantenwerte dargestellt. Für die anderen Gitterpunkte wurden die Determinantenwerte zwischen $0,01 \cdot 10^{-29}$ und $0,09 \cdot 10^{-29}$ berechnet.

Da schon bei den Vorversuchen festgestellt wurde, daß die Gitterpunkte 20, 19 und 18 außerhalb der Stabilitätsgrenze des Versuchsreaktors liegen (s.3.3.2.3), stellte der Gitterpunkt 17 - d.h. der Versuch mit den Einstellvariablen: $m^\circ = 2 \text{ MolAc/MolHAc}$

$$T^\circ = 200 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{und } G = 0,05 \text{ kg/m}^2\text{s} -$$

den Versuch dar, der zur größten Verkleinerung des linearisierten gemeinsamen Vertrauensbereichs der Parameterschätzwerte führt. Dieser Versuch (Gitterpunkt 17 in Abb. 4.2-1) wurde dann durchgeführt und neue Parameterschätzwerte wurden ermittelt (s. Tabelle 4.2-2).

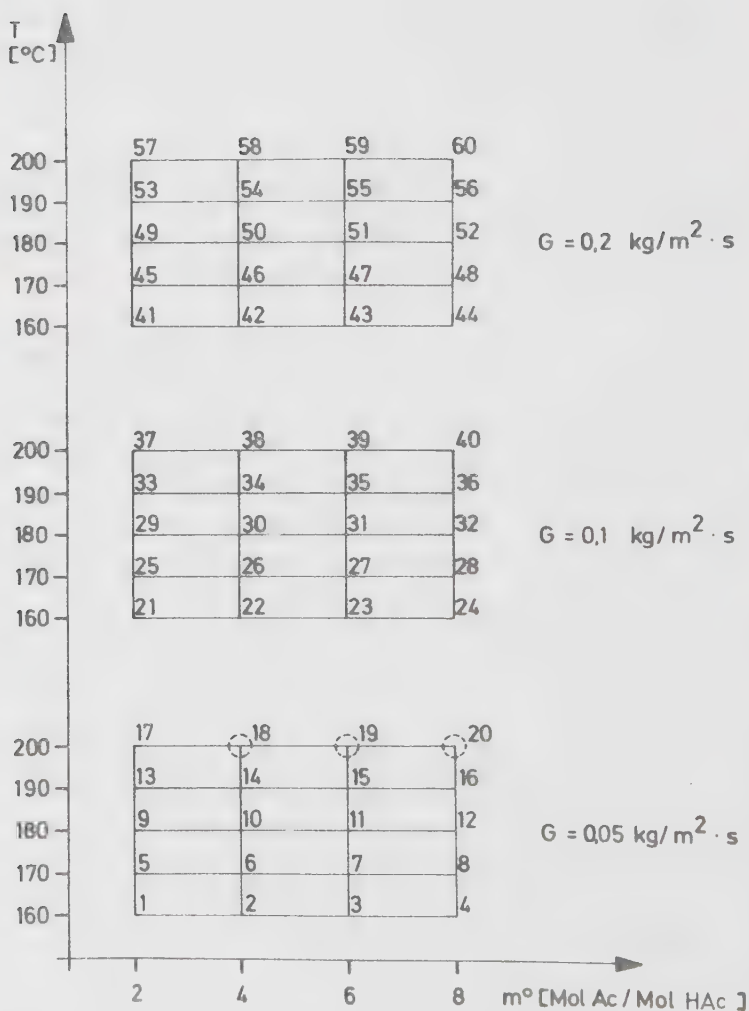


Abb. 4.2-1: Darstellung des untersuchten Versuchsraums in Form von Gitterpunkten im Versuchsraum.

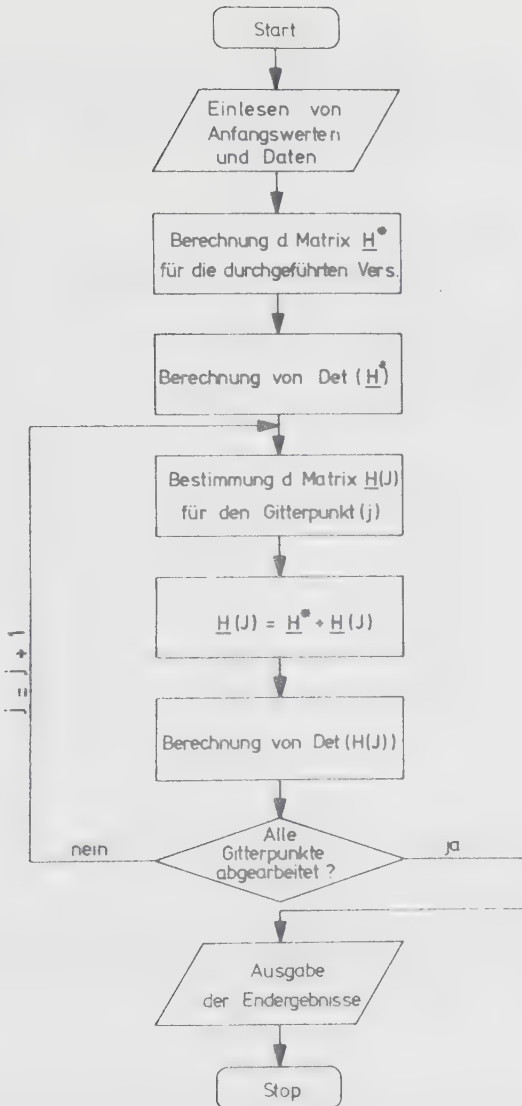


Abb. 4.2-2: Fließbild des Programms zur Berechnung der Determinanten $\text{Det}(\underline{H}(j))$ nach dem Rechenschema in Tabelle 1.2.2-2.

Tabelle 4.2-1

Die berechneten Werte der Determinanten ($\text{Det}(\underline{H}(J))$) für 11 Gitterpunkte¹⁾ für das hyperbolische Reaktionsmodell Gl. 4.1.3.2-1 bei der Planung des 13-ten Versuchs.

J	$\text{Det}(\underline{H}(J))$ 10^{-29}	$\frac{\text{Det}(\underline{H}(J)) - \text{Det}(\underline{H}^*)}{\text{Det}(\underline{H}^*)} \cdot 100$ % ²⁾	Stabilitäts- kriterium ³⁾ δ_1 (s.3.3.2)	Bemerkun- gen
20	3632,00	33,02 10^6	0,42	instabil
19	44,36	40,31 10^4	0,44	instabil
18	24,15	21,94 10^4	0,45	instabil
17	2,67	2,41 10^4	0,54	stabil
40	1,09	98,09 10^2	-	-
16	0,81	72,64 10^2	-	-
29	0,75	67,18 10^2	-	-
15	0,72	64,45 10^2	-	-
14	0,52	46,27 10^2	-	-
38	0,37	32,63 10^2	-	-
13	0,16	13,54 10^2	-	-

¹⁾ Nur diese Gitterpunkte stellen eine wesentliche Vergrößerung des Determinantenwertes dar.

²⁾ $\text{Det}(\underline{H}^*) = 0,011 \cdot 10^{-29}$

³⁾ Die Instabilität des Versuchsreaktors an den Gitterpunkten 20, 19 und 18 wurde experimentell festgestellt (s.3.3.2.3). Die berechneten Werte des Kriteriums δ_1 sollen hier für Vergleichszwecke dienen.

Tabelle 4.2-2

Die Parameterschätzwerte berechnet nach der Durchführung des ersten geplanten Versuchs zur Präzisierung der Parameterschätzwerte des hyperbolischen Reaktionsmodells (Gl. 4.1.3.2-1)

Regressionsparameter	b_1	b_2	b_3	b_4
Anfangswerte	16,66	$94,45 \cdot 10^3$	27,91	$23,04 \cdot 10^3$
Endwerte	16,69	$94,57 \cdot 10^3$	14,62	$18,45 \cdot 10^3$

Regressionsparameter	b_5	b_6	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte	390,80	$180,5 \cdot 10^3$	53,90
Endwerte	391,80	$179,8 \cdot 10^3$	48,24

Die Matrix $\underline{P}$ und die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle wurden dann berechnet. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4.2-3 und Tabelle 4.2-4 dargestellt.

Tabelle 4.2-3

Die Diagonal-Elemente der Matrix $\underline{P}$ berechnet für das hyperbolische Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1) nach 13 Versuchen

k	1	2	3	4	5	6
p_{kk}	12,02	$17,34 \cdot 10^7$	$26,80 \cdot 10^5$	$59,45 \cdot 10^{10}$	$40,31 \cdot 10^4$	$9,85 \cdot 10^{10}$

Tabelle 4.2-4

Die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle ($\gamma = 0,95$) für die Schätzwerte der Parameter im hyperbolischen Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1) nach 13 Versuchen.

Parameter	linearisierte individuelle Vertrauensintervalle ($\gamma = 0,95$)			
B_1	8,55	$\leq$	β_1	$\leq 24,83$
B_2	$63,664 \cdot 10^3$	$\leq$	β_2	$\leq 125,48 \cdot 10^3$
B_3	$- 3,827 \cdot 10^3$	$\leq$	β_3	$\leq 3,856 \cdot 10^3$
B_4	$-179,12 \cdot 10^4$	$\leq$	β_4	$\leq 182,81 \cdot 10^4$
B_5	$- 10,98 \cdot 10^2$	$\leq$	β_5	$\leq 18,81 \cdot 10^2$
B_6	$- 55,69 \cdot 10^4$	$\leq$	β_6	$\leq 91,65 \cdot 10^4$

Im Vergleich zu den Ergebnissen in Tabelle 4.1.3.4-1 und 4.1.3.4-2 zeigen die Ergebnisse in Tabelle 4.2-3 und 4.2-4, daß die Durchführung des ersten sequentiell geplanten Versuchs (Gitterpunkt 17 in Abb. 4.2-1) einerseits dazu geführt hat, daß sowohl die Präzision der Schätzwerte b_5 und b_6 wesentlich zunimmt, als auch die Präzision der Schätzwerte b_1 und b_2 noch ansteigt. Andererseits nimmt die Präzision der Schätzwerte b_3 und b_4 ab. Im Endeffekt nimmt jedoch der gemeinsame Vertrauensbereich der Parameterschätzwerte - gemessen an der Zunahme des Determinantenwertes $\text{Det}(\underline{H})$ - stark ab.

Tabelle 4.2-5 zeigt die Korrelationskoeffizienten zwischen den verschiedenen Parameterschätzwerten ($\rho_{k,m}$). Die Korrelationskoeffizienten sind alle von Null verschieden und deuten damit daraufhin, daß die Parameterschätzwerte

untereinander korrelierbar sind. Die Tabelle stellt auch eine Erklärung für die bei der Regression bemerkte paarweise Änderung der Parameterschätzwerte dar.

Tabelle 4.2-5

Korrelationskoeffizienten zwischen den verschiedenen Parameterschätzwerten nach 13 Versuchen.

$m \backslash k$		1	2	3	4	5	6
$\rho_{m,k}$	1	-	1	0,3	0,3	-0,5	-0,5
	2	1	-	0,3	0,3	-0,4	-0,4
	3	0,3	0,3	-	1	0,6	0,6
	4	0,3	0,3	1	-	0,6	0,6
	5	-0,5	-0,4	0,6	0,6	-	1
	6	-0,5	-0,4	0,6	0,6	1	-
		$\rho_{k,m}$					

Tabelle 4.2-6 zeigt, daß die erwartete relative Vergrößerung des Determinantenwertes und damit die erwartete Präzisierung der Parameter durch einen zweiten sequentiell geplanten Versuch nicht mehr so groß ist, wie es bei der Planung des ersten sequentiell geplanten Versuchs war. Es mußte dann mit noch immer wenig präzisen Schätzwerten b_3 , b_4 , b_5 und b_6 gerechnet werden.

Setzt man in dem hyperbolischen Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1) den Nenner gleich eins, dann erhält man zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ein vereinfachtes Reaktionsmodell der Form:

$$r_3 = \exp((B_1 R_g^T - B_2)/R_g^T) p_1 \quad (4.2-2)$$

Anschließend wurden Schätzwerte für die Parameter B_1 und B_2 durch Auswertung der Vorversuche ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2-7 dargestellt.

Tabelle 4.2-6

Die berechneten Werte der Determinanten ($\text{Det}(\underline{H}(J))$) für 11 Gitterpunkte¹⁾ für das hyperbolische Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1) bei der Planung des 14-ten Versuchs.

J	$\text{Det}(\underline{H}(J))$ 10^{29}	$\frac{\text{Det}(\underline{H}(J)) - \text{Det}(\underline{H}^*)}{\text{Det}(\underline{H}^*)} 100^2$ %	Stabilitäts- kriterium ²⁾ δ_1	Bemerkungen
20	4762,00	$36,629 \cdot 10^5$	0,42	instabil
19	11,70	$89,0 \cdot 10^2$	0,44	instabil
18	5,78	$43,46 \cdot 10^2$	0,45	instabil
16	1,71	$12,15 \cdot 10^2$	0,68	stabil ³⁾
15	1,42	$9,92 \cdot 10^2$	0,71	stabil ³⁾
14	0,96	$6,38 \cdot 10^2$	0,75	stabil ³⁾
40	0,79	$5,08 \cdot 10^2$	0,47	instabil ³⁾
39	0,62	$3,77 \cdot 10^2$	0,49	instabil ³⁾
17	0,55	$3,23 \cdot 10^2$	0,54	stabil
38	0,41	$2,15 \cdot 10^2$	-	
60	0,29	$1,23 \cdot 10^2$	-	

Dazu ist zu bemerken, daß bei der Verwendung des exponentiellen Reaktionsmodells (Gl. 4.2-2) eine Zielfunktion erreicht wurde, die von derselben Größenordnung ist, wie bei der Verwendung des hyperbolischen Reaktionsmodells (vgl. Tabelle 4.1.3.3-4).

¹⁾ Nur diese Gitterpunkte stellen eine wesentliche Vergrößerung des Determinantenwertes dar.

²⁾ $\text{Det}(\underline{H}^*) = 0,13 \cdot 10^{-29}$

³⁾ Die Beurteilung ist auf die experimentell bestimmte Stabilitätsgrenze von $\delta_1 \geq 0,54$

Tabelle 4.2-7

Regressionsergebnisse bei der Auswertung der Vorversuche zur Bestimmung von Parameterschätzwerten für das exponentielle Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2).

Regressionsparameter	b_1	b_2	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte ¹⁾	16,66	$94,79 \cdot 10^3$	389,90
Endwerte	13,32	$81,69 \cdot 10^3$	40,02

Danach wurden die Matrix $\underline{P}$ und die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2-7 a und Tabelle 4.2-8 zusammengefaßt.

Tabelle 4.2-7 a

Die Diagonal-Elemente der Matrix $\underline{P}$, berechnet für das experimentelle Modell (Gl. 4.2-2) nach den Vorversuchen.

k	1	2
p_{kk}	0,5645	$0,8647 \cdot 10^7$

Tabelle 4.2-8

Linearisierte individuelle Vertrauensintervalle ($\gamma = 0,95$) der Parameterschätzwerte im exponentiellen Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) nach den Vorversuchen.

Parameter	linearisierte individuelle Vertrauensintervalle $\gamma = 0,95$
B_1	$11,72 \leq B_1 \leq 14,92$
B_2	$75,386 \cdot 10^3 \leq B_2 \leq 87,993 \cdot 10^3$

¹⁾ Diese Werte für die Regressionsparameter sind aus Tabelle 4.1.3.3-4 entnommen und stellen die besten bekannten Schätzwerte der Parameter B_1 und B_2 nach 12 Versuchen dar.

Die relativ höhere Präzision der Parameterschätzwerte für das vereinfachte Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) im Vergleich zu der Präzision der Parameterschätzwerte für das hyperbolische Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1), wie sie in Tabelle 4.2-8 und Tabelle 4.1.3.4-2 dargestellt wird, kann auf einen der folgenden Faktoren zurückgeführt werden (vgl. Gl. 4.1.3.4-1).

1. Der Schätzwert s_U^2 der Fehlervarianz σ_U^2 basierend auf dem vereinfachten Reaktionsmodell ist kleiner als der, der auf dem hyperbolischen Reaktionsmodell basiert. Bei nahe beieinander liegenden Werten von $(S_{U,u}/s_u^2)$ für $u = 1$ und $u = 2$ (vgl. Gl. 4.1.3.4-2) ist dies wegen der in dem vereinfachten Reaktionsmodell geringeren Anzahl der Parameter (p) auch zu erwarten.
2. Eine erhebliche Korrelation zwischen den Parametern in dem hyperbolischen Reaktionsmodell zusammen mit mangelhafter Präzision in der Schätzung einiger der Parameter (hier B_3 , B_4 , B_5 und B_6) lassen eine Verschlechterung der Präzision der Schätzwerte anderer Parameter erwarten.

Die Werte für s_U^2 wurden hier für das hyperbolische und für das vereinfachte Reaktionsmodell zu 1,45 und 1,2 berechnet. Diese Werte liegen nahe beieinander und damit war der große Unterschied zwischen der Präzision der Parameterschätzwerte b_1 und b_2 im hyperbolischen Reaktionsmodell und im vereinfachten Reaktionsmodell durch den zweiten Faktor zu erklären. Diese Erklärung wird durch die in Tabelle 4.2-4 angegebenen höheren Korrelationskoeffizienten und die dabei sehr niedrige Präzision der Parameterschätzwerte b_3 , b_4 , b_5 und b_6 bestätigt. Obwohl die Präzision der ermittelten Parameterschätzwerte hauptsächlich vom

Meßbereich abhängt und damit keine Basis für eine Modellunterscheidung darstellen kann, wird in dem vorliegenden Fall das vereinfachte Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) auf Grund seiner präziser bestimmten Parameterschätzwerte zur Beschreibung des Versuchsreaktors im untersuchten Bereich dem hyperbolischen Reaktionsmodell vorgezogen.

Die Parameterschätzwerte b_1 und b_2 wurden dann für das vereinfachte Reaktionsmodell unter Berücksichtigung des 13-ten Versuchs neu berechnet¹⁾. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4.2-9 dargestellt.

Tabelle 4.2-9

Regressionsergebnisse bei der Auswertung von 13 Versuchen zur Bestimmung der Parameterschätzwerte b_1 und b_2 für das vereinfachte Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2)

Regressionsparameter	b_1	b_2	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte	13,32	$81,69 \cdot 10^3$	96,08
Endwerte	11,83	$75,93 \cdot 10^3$	58,81

Nun wurden die Matrix P und die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle berechnet. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4.2-10 und 4.2-11 zusammengefaßt.

¹⁾ Es wurde festgestellt, daß der Gitterpunkt 17 auch hinsichtlich des vereinfachten Reaktionsmodells den Punkt darstellt, der zur größten Präzision der Parameterschätzwerte führen kann. Der Determinantenwert sollte dabei von $0,39 \cdot 10^{-3}$ auf $0,24 \cdot 10^{-2}$ vergrößert werden.

Tabelle 4.2-10

Die Diagonal-Elemente der Matrix $\underline{P}$ berechnet für das vereinfachte Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) nach 13 Versuchen.

k	1	2
p_{kk}	0,38	$0,58 \cdot 10^7$

Tabelle 4.2-11

Die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle ($\gamma = 0,95$) für die Werte der Parameter im vereinfachten Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) nach 13 Versuchen.

Parameter	linearisierte individuelle Vertrauensintervalle $\gamma = 0,95$	
B_1	10,46	$\leq B_1 \leq 13,18$
B_2	$70,60 \cdot 10^3$	$\leq B_2 \leq 81,256 \cdot 10^3$

Abb. 4.2-3 stellt hier einen Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten axialen Temperaturprofil für den 13-ten Versuch dar. Die berechneten und gemessenen Endkonzentrationen in Molenbrüchen an Vinylacetat sind ebenfalls mit angegeben.

Um präzisere Schätzwerte der Parameter zu ermitteln, wurden dann die Werte $\text{Det}(\underline{H}(J))$ für die 60 Gitterpunkte in Abb. 4.2-1 berechnet. Die Rechenergebnisse, die zur Wahl des 14-ten sequentiell geplanten Versuchs verwendet werden sollten, sind für 3 Gitterpunkte in Tabelle 4.2-12 dargestellt. Für die anderen Gitterpunkte schwankt $\text{Det}(\underline{H}(J))$ zwischen $0,78 \cdot 10^{-3}$ und $0,95 \cdot 10^{-3}$ und bringt im

Vergleich zu dem jetzigen Wert $\text{Det}(\underline{H}) = 0,77 \cdot 10^{-3}$ keine wesentliche Verbesserung.

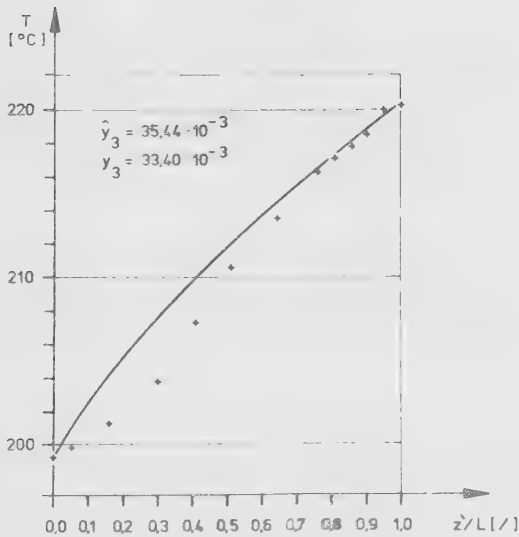


Abb. 4.2-3: Berechnete und gemessene Ergebnisse des 13-ten Versuchs.

Tabelle 4.2-12

Die berechneten Werte von $\text{Det}(\underline{H}(J))$ für 3 Gitterpunkte bei der Planung des 14-ten Versuchs zur Präzisierung der Parameterschätzwerte des vereinfachten Reaktionsmodells.

J	$\text{Det}(\underline{H}(J))$ 10^{29}	$\frac{\text{Det}(\underline{H}(J)) - \text{Det}(\underline{H}^*)}{\text{Det}(\underline{H}^*)} \cdot 100$ %	Stabilitäts- kriterium δ_1	Bemerkungen
19 ¹⁾	$11,60 \cdot 10^{-3}$	$14,06 \cdot 10^2$	0,59	instabil
18	$5,17 \cdot 10^{-3}$	$5,71 \cdot 10^2$	0,64	instabil
17	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^2$	0,72	stabil

Nach der Durchführung des 14-ten Versuchs (Gitterpunkt 17) wurden dann neue Schätzwerte der Parameter berechnet. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4.2-13 dargestellt.

Tabelle 4.2-13

Regressionsergebnisse bei der Auswertung von 14 Versuchen zur Bestimmung der Parameterschätzwerte b_1 und b_2 für das vereinfachte Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2).

Regressionsparameter	b_1	b_2	Zielfunktion ψ_2
Anfangswerte	11,83	$75,93 \cdot 10^3$	61,91
Endwerte	11,89	$76,18 \cdot 10^3$	61,87

Wieder wurden die Matrix $\underline{P}$ und die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle der Parameterschätzwerte berechnet. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4.2-14 und Tabelle 4.2-15 dargestellt.

¹⁾ Bei der Berechnung des Wertes $\text{Det}(\underline{H}(20))$ hat sich gezeigt, daß die Lösung des Versuchsreaktormodells unter den Bedingungen des Gitterpunktes 20 numerisch instabil ist.

Tabelle 4.2-14

Die Diagonal-Elemente der Matrix $\underline{P}$ berechnet für das vereinfachte Reaktionsmodell nach 14 Versuchen.

k	1	2
p_{kk}	0,31	$0,49 \cdot 10^7$

Tabelle 4.2-15

Die linearisierten individuellen Vertrauensintervalle ($\gamma = 0,95$) für die Schätzwerte der Parameter im vereinfachten Reaktionsmodell nach 14 Versuchen.

Parameter	linearisierte individuelle Vertrauensintervalle $\gamma = 0,95$			
B_1	10,65	$\leq B_1 \leq$	13,18	
B_2	$71,26 \cdot 10^3$	$\leq B_2 \leq$	$81,10 \cdot 10^3$	

Abb. 4.2-4 und 4.2-5 stellen hier einen Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten axialen Temperaturprofilen für die Versuche 13 und 14 dar. Die berechneten und gemessenen Endkonzentrationen in Molenbrüchen an Vinylacetat sind ebenfalls wieder mit angegeben.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der sequentiell geplanten Versuche zur Präzisierung der Parameterschätzwerte b_1 und b_2 im vereinfachten Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) ist in Tabelle 4.2-16 angegeben.

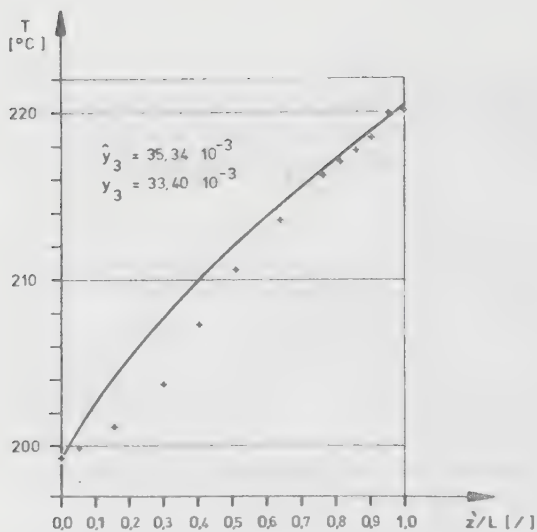


Abb. 4.2-4:

Berechnete und gemessene Ergebnisse des 13-ten Versuchs (nach 14 durchgeführten Versuchen).

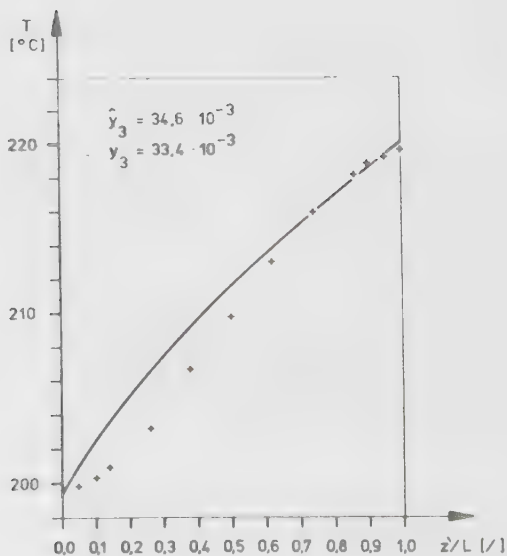


Abb. 4.2-5:

Berechnete und gemessene Ergebnisse des 14-ten Versuchs.

Tabelle 4.2-16

Zusammenfassung der Ergebnisse der sequentiell geplanten Versuche zur Präzisierung der Parameterschätzwerte b_1 und b_2 im vereinfachten Reaktionsmodell (Gl.4.2-2).

Vers.- Zahl	$\text{Det}(\underline{H})$	$\text{Det}(\underline{H}(J))_{\max}$	relative Änderung der Parameterwerte während der Regression $(b_j^{(o)} - b_j/b_j^{(o)})100$		relative Änderung der Zielfunktion (ψ_2) während der Regression $(\psi_2^{(o)} - \psi_2/\psi_2^{(o)})100$	s_U^2	Elemente der Matrix $\underline{P}$		
			$j=1$	$j=2$			p_{11}	p_{22}	$p_{12}=p_{21}$
12	$0,39 \cdot 10^{-31}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$	20,0	13,8	89,74	1,17	0,56	$0,86 \cdot 10^7$	$0,22 \cdot 10^4$
13	$0,77 \cdot 10^{-31}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	11,3	7,0	38,80	1,32	0,38	$0,58 \cdot 10^7$	$0,15 \cdot 10^4$
14	$1,15 \cdot 10^{-31}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	- 5,9	- 3,3	0,06	1,32	0,31	$0,49 \cdot 10^7$	$0,12 \cdot 10^4$

- 1) Der Determinantenwert nach der Durchführung des geplanten Versuchs z.B. $\text{Det}(\underline{H}) = 0,77 \cdot 10^{-3}$ nach 13 Versuchen, hat darum nicht den erwarteten Wert - hier $\text{Det}(\underline{H}(J))_{\max} = 2,40 \cdot 10^{-3}$ - weil bei der Berechnung von $\text{Det}(\underline{H}(J))_{\max}$ die alten Parameterwerte und die Sollwerte der Einstellvariablen verwendet wurden.

Die Ergebnisse in Tabelle 4.2-16 lassen folgende Feststellungen zu:

1. Schon bei der Planung des 14-ten Versuchs war mit einer wesentlichen Verbesserung des Determinantenwertes nicht mehr zu rechnen (vgl. $\text{Det}(\underline{H}^*)$ und $\text{Det}(\underline{H}(J))_{\max}$ nach 13 Versuchen).
2. Der Determinantenwert nach der Durchführung des 14-ten Versuchs ($\text{Det}(\underline{H}^*) = 1,15 \cdot 10^{-3}$) unterscheidet sich nicht mehr so stark von dem erwarteten Wert ($\text{Det}(\underline{H}(J))_{\max} = 1,91 \cdot 10^{-3}$). Dies deutet darauf hin, daß die Änderung der Parameterschätzwerte nach dem 14-ten Versuch nicht groß war. Man sieht dies auch an den Werten der relativen Änderung der Parameterschätzwerte während der Regression.
3. Bei der Auswertung von 14 Versuchen führt die Änderung in den Parameterschätzwerten während der Regression zu sehr kleiner relativer Änderung in der Zielfunktion ψ_2 .
4. Der Schätzwert s_U^2 der Fehlervarianz σ_U^2 nimmt nach dem ersten geplanten Versuch zu. Das ist dadurch zu erklären, daß der geplante Versuch in der Nähe der Stabilitätsgrenze durchgeführt wurde, wo der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Werten der Systemantworten am größten ist. Mit weiteren geplanten Versuchen soll aber s_U^2 dann entweder abnehmen oder konstant bleiben¹⁾ je nachdem, ob die Parameterschätzwerte signifikant verbessert sind oder nicht. Tabelle 4.2-16 zeigt, daß s_U^2 nach dem 14-ten Versuch konstant geblieben ist.

¹⁾ Das gilt, wenn der neu geplante Versuch ein Wiederholversuch ist.

Es läßt sich dann feststellen, daß weitere sequentiell geplante Versuche die Präzision der Schätzwerte b_1 und b_2 sehr langsam verbessern können (vgl. p_{11} bzw. p_{22}). In Abb. 4.2-6 sind diese Ergebnisse in ausführlicher Form dargestellt.

Um nun feststellen zu können, daß die ermittelten Parameterschätzwerte (Tabelle 4.2-12) für das vereinfachte Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) hinsichtlich des Kriteriums ψ_2 zur Parameterermittlung ein globales und kein lokales Minimum darstellen, wurde das Kriterium ψ_2 für ein Gitter im Parameterraum errechnet, in dem die Parameter B_1 und B_2 zwischen 9,0 und 15,0 bzw. $60 \cdot 10^3$ und $90 \cdot 10^3$ geändert sind¹⁾ (Abb. 4.2-7). In dieser Abbildung ist auch der Verlauf der ψ_2 -Minimierung von verschiedenen Startwerten der Parameter aus dargestellt.

Es läßt sich aus Abb. 4.2-7 feststellen, daß die erhaltenen Parameterwerte ein globales und kein lokales Minimum darstellen.

¹⁾ Diese Werte schließen einen etwas größeren Parameterraum ein, als die linearisierten individuellen Vertrauensbereiche der Parameterschätzwerte.

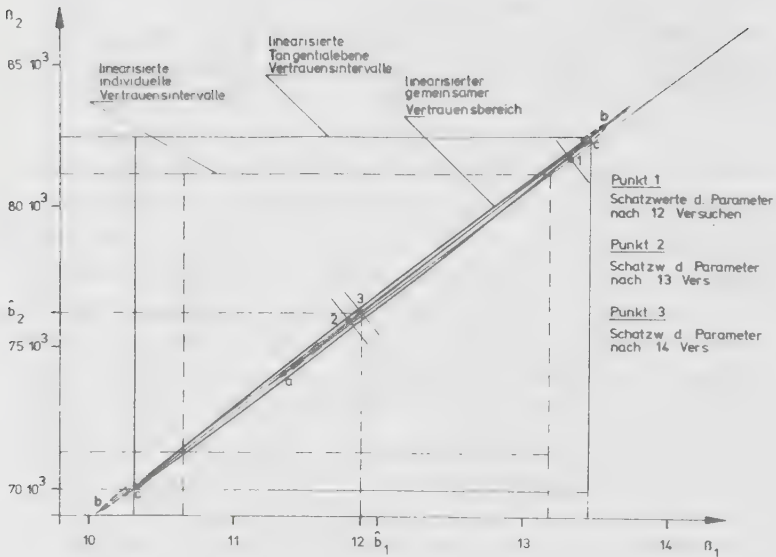


Abb. 4.2.6: Die linearisierten individuellen- und Tangentialebenen Vertrauensintervalle und der linearisierte gemeinsame Vertrauensbereich der ermittelten Parameterschätzwerte.

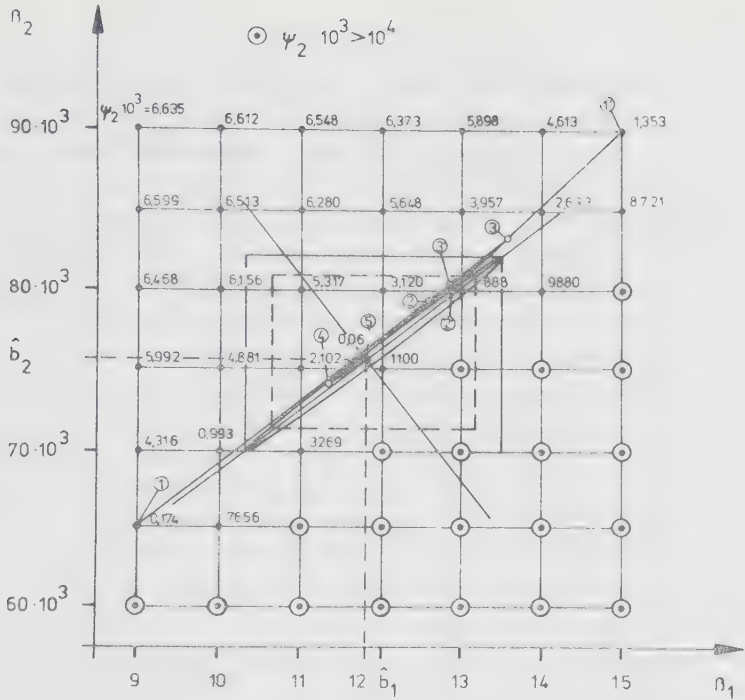


Abb. 4.2-7: Lage des berechneten Minimums im Parameterraum. Die Werte des Kriteriums ψ_2 für verschiedene Gitterpunkte sind ebenfalls mit aufgetragen. Zusätzlich werden 2 verschiedene Minimierungsläufe (1,2,3,4,5 und 1',2',3') gezeigt.

4.3 Prüfung des erhaltenen Reaktionsmodells

In den vorhergehenden Unterkapiteln wurde das von Vasileva /105/ vorgeschlagene und von Valstar /103/ bestätigte hyperbolische Reaktionsmodell mit 6 Parametern (Gl. 4.1.3.2-1) zu einem Reaktionsmodell mit zwei Parametern (exponentielles Reaktionsmodell Gl. 4.2-2) vereinfacht. Diese Vereinfachung war nicht das Resultat einer statistisch begründeten Modelldiskriminierung (s. Unterkapitel 1.2.3 und 1.2.4.1), sondern basierte lediglich darauf, daß in dem untersuchten Bereich für das vereinfachte Reaktionsmodell wesentlich präzisere Schätzwerte für die Modellparameter erhalten werden konnten. Obwohl bei dieser Vereinfachung nicht physikalisch argumentiert wurde, muß man hier darauf hinweisen, daß Furukawa /39/ einen Reaktionsmechanismus vorgeschlagen hat, der ebenfalls zu diesem vereinfachten Reaktionsmodell führt. Darüberhinaus entspricht der hier berechnete Schätzwert für die Reaktionsaktivierungsenergie ($b_2 = 76,18 \cdot 10^3 \pm 4,92 \cdot 10^3$ kJ/Mol) der Aktivierungsenergie der Acetylenadsorption ($E_{\text{ads}} = 75 \cdot 10^3 - 85 \cdot 10^3$ kJ/Mol /39/), die sowohl von Furukawa als auch von anderen Autoren (vgl. Tabelle 3.2.2.2-1) als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt betrachtet wird. In den folgenden Unterkapiteln wird das erhaltene Reaktionsmodell erstens bei der Beschreibung des Versuchsreaktors und zweitens bei der Beschreibung eines technischen Reaktors geprüft.

4.3.1 Beschreibung des Versuchsreaktors

Offensichtlich hat eine Prüfung des Reaktionsmodells an der Stabilitätsgrenze des Versuchsreaktors einen besonders großen Aussagewert in Bezug auf die Adäquatheit des Reaktionsmodells. Das von Valstar /103/ definierte Stabilitätskriterium (δ_1) (s. Gl. 3.2.3-1) wurde dann hier für Versuchsbedingungen (Gitterpunkt 18 in Abb. 4.2-1)

berechnet. Bei diesen Versuchsbedingungen wurde experimentell festgestellt, daß der Versuchsreaktor instabil ist. Zur Berechnung des Stabilitätskriteriums wurde einmal das exponentielle Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) und einmal das hyperbolische Reaktionsmodell eingesetzt. Die berechneten Werte für das Stabilitätskriterium $\delta_{1,1}$ bzw. $\delta_{1,2}$ sind in Tabelle 4.3.1-1 angegeben, wobei die Istwerte der Einstellvariablen berücksichtigt sind.

Tabelle 4.3.1-1

Berechnete Werte des Stabilitätskriteriums δ_1 an der Stabilitätsgrenze des Versuchsreaktors.

$\delta_{1,1}$	$\delta_{1,2}$
0,9	0,6

Der nahe an dem theoretischen Wert $\delta_1 = 1,0$ liegende Wert $\delta_{1,1}$ deutet nicht nur darauf hin, daß die eindimensionale Beschreibung des Versuchsreaktors genügend genau ist¹⁾, sondern auch gleichzeitig darauf, daß das exponentielle Reaktionsmodell bei der Beschreibung des Versuchsreaktors genügend adäquat ist. Abb. 4.2-4 und Abb. 4.2-5 zeigen beispielhaft die Beschreibung des Versuchsreaktors bei einem nahe an der Stabilitätsgrenze liegenden wiederholten Versuch (Gitterpunkt 17 in Abb. 4.2-1). Dabei war die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Temperaturen an dem "hot spot" des Reaktors (am Reaktorausgang) 0,3 °C bzw. 0,25 °C. Die relative Abweichung zwischen gemessener und berechneter Endkonzentration von Vinylacetat war einmal 5,8 % zum anderen 3,6 %.

¹⁾ Das Stabilitätskriterium δ_1 basiert auf die eindimensionale Beschreibung des Reaktors (s. 3.2.3).

4.3.2 Beschreibung eines technischen Reaktors

Das erhaltene Reaktionsmodell wurde dann bei der Nachrechnung eines technischen Reaktors weiter geprüft. Die Betriebsbedingungen dieses Röhrenbündelreaktors sind in Tabelle 4.3.2-1 dargestellt /37/.

Tabelle 4.3.2-1

Betriebsbedingungen eines technischen Reaktors zur Herstellung von Vinylacetat /37/.

Röhrenanzahl	2393	
Rohrlänge (mit Katalysator gefüllt)	3,65	m
Rohrdurchmesser	3,8	10^{-2} m
Partikeldurchmesser	4,9	10^{-3} m
Rohrquerschnittsbelastung	0,29	$\text{kg/m}^2 \text{s}$
Temperatur des Gasgemisches am Reaktoreingang	441	$^{\circ}\text{K}$
Massenbruch der verschiedenen Komponenten des Gasgemisches am Reaktoreingang		
Acetylen	0,52	kg/kg
Essigsäure	0,35	kg/kg
Vinylacetat	0,04	kg/kg
Inertgas ¹⁾	0,09	kg/kg
mittlere Temperatur des Kühlmittels an der axialen Koordinate (z)	(455 + 0,55 z) $^{\circ}\text{K}$	

4.3.2.1 Reaktormodell

Da bei im Vergleich zum technischen Reaktor höheren Temperaturen und höheren Acetylenkonzentrationen festgestellt werden konnte, daß weder äußere noch innere Transportvorgänge einen Einfluß auf die Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit haben (s. 3.3.2.1), wurde bei der Beschreibung des

¹⁾ Das Inertgas wird hier als nur aus Stickstoff bestehend betrachtet.

technischen Reaktors die Pseudohomogenitätsannahme vorausgesetzt. Wegen des relativ größeren Reaktordurchmessers ($d_t = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) war es aber zu erwarten, daß der Einfluß der radialen Profile, insbesondere der des radialen Temperaturprofils auf die Reaktorleistung stärker ist als im Falle des Versuchsreaktors ($d_t = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$). Vereinfachend - um die zweidimensionale Beschreibung zu umgehen - wurde deshalb ein parabolisches radiales Temperaturprofil im technischen Reaktor angenommen. Zwischen der axialen und der mittleren Temperatur (T_{ax} bzw. T) gilt an der axialen Koordinate (z') folgende Beziehung:

$$T_{ax} = T_w + 2(T - T_w) \quad (4.3.2.1-1)$$

dabei ist T_w die Wandtemperatur an derselben axialen Stelle. Das Reaktormodell lautet dann¹⁾:

$$- G \frac{dw_3}{dz'} + M_3 r_3 = 0 \quad (4.3.2.1-2)$$

$$- c_p G \frac{dT}{dz'} + (-\Delta H_{R,3}) r_3 - \frac{4\alpha_m (T - T_w)}{d_t} = 0 \quad (4.3.2.1-3)$$

mit den Randbedingungen

$$w_3(0) = w_3^o \quad (4.3.2.1-4)$$

$$T(0) = T^o \quad (4.3.2.1-5)$$

Zur Beschreibung des Druckabfalls im Reaktor wurde die Gleichung von Ergun /36/ verwendet (vgl. Gl. 3.3.1-17).

¹⁾ Dieses Reaktormodell (pseudohomogenes quasieindimensionales Modell) unterscheidet sich von dem pseudohomogenen eindimensionalen Modell (Gl. 3.3.1-13 bis 3.3.1-16) durch Gl. 4.3.2.1-1. Die entsprechende Beziehung im Falle des eindimensionalen Modells lautet:

$$T_{ax} = T.$$

4.3.2.2 Ermittlung des Reaktormodellparameters (α_m) und Rechenergebnisse

Im pseudohomogenen-quasieindimensionalen Reaktormodell (Gl. 4.3.2.1-2 und Gl. 4.3.2.1-3) ist α_m der einzige Reaktormodellparameter. Abb. 4.3.2.2-1 stellt die Werte für α_m berechnet nach den Beziehungen von Hennecke /45/ unter den Bedingungen im technischen Reaktor dar, wobei nur die Reaktorlänge (L) geändert wird. Bei einer Reaktorlänge von $L = 3,65 \text{ m}$ ist $\alpha_m = 0,019 \text{ kJ/m}^2\text{s}^\circ\text{K}$. Die Lösung des Reaktormodells für diesen Wert für α_m hat eine sehr große Abweichung von der realen Reaktorleistung gezeigt. Diese Abweichung war darauf zurückzuführen, daß der ermittelte Wert für α_m wegen der Extrapolation auf zu große Längen im Vergleich zu den von Hennecke verwendeten stark verfälscht ist (s. Abb. 4.3.2.2-1).

Die Lösung des Reaktormodells für ein nach Leva /71/ näherungsweise¹⁾ berechnetes α_m (Gl. 4.3.2.2-1)

$$\alpha_m = 3,5 \frac{\lambda_g}{d_t} \exp \left(-4,6 \frac{d_p}{d_t} \right) \text{Re}_p^{0,7} \quad (4.3.2.2-1)$$

ist in Abbildung 4.3.2.2-2 dargestellt.

Die relativ große Abweichung zwischen dem gemessenen und berechneten Temperaturprofil in Abb. 4.3.2.2-2 kann auf ein bzw. mehrere der folgenden Faktoren zurückgeführt werden:

¹⁾ Diese Gleichung gilt für Kühlung von nach unten fließender Luft, wobei

$$140 < \text{Re}_p < 2700 \text{ und } 0,08 < \frac{d_p}{d_t} < 0,3 \text{ sind.}$$

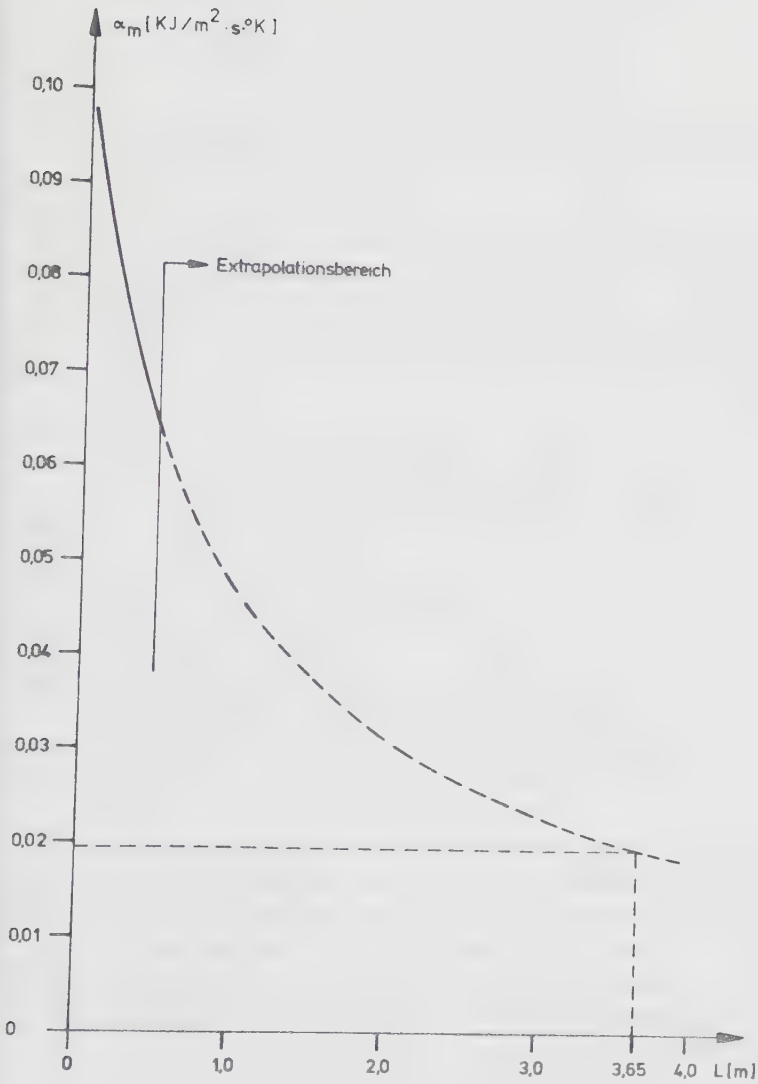


Abb. 4.3.2.2-1: Berechnete Werte für α_m (nach Hennecke /45/) in Abhängigkeit von der Reaktorlänge.

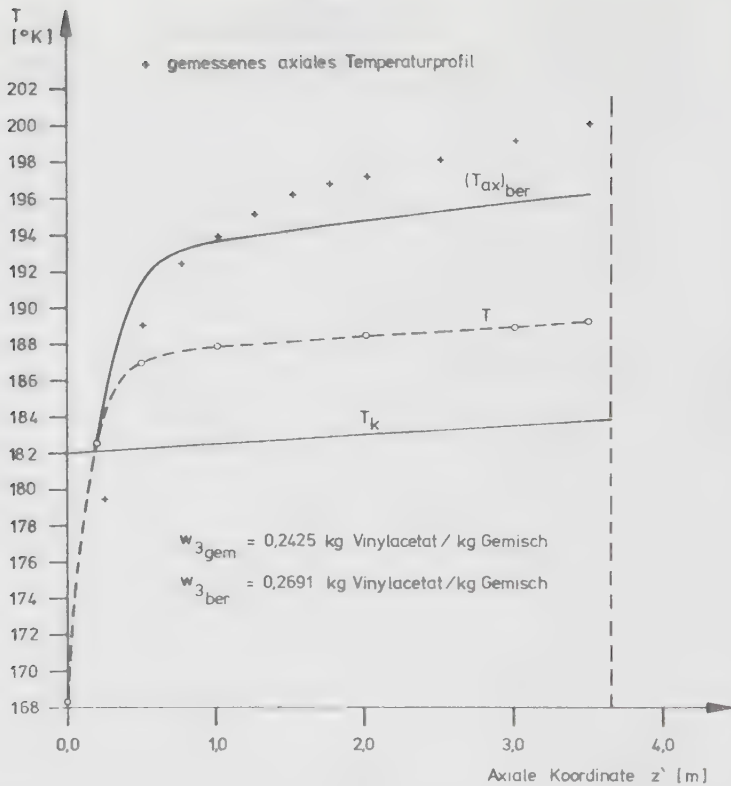


Abb. 4.3.2.2-2: Lösung des Reaktormodells im Vergleich zu dem realen Verhalten des technischen Reaktors.

1. Man kann hinsichtlich des Wärmetransports das Reaktorrohr in zwei Bereiche unterteilen. Im ersten Bereich wird Wärme zum Reaktionsgemisch zugeführt und im zweiten Bereich wird sie abgeführt. Die Erfassung beider Transportvorgänge mit einem mittleren Gesamtwärmetransportkoeffizienten (α_m) kann dann zur Verfälschung der Ergebnisse führen.

2. Die Annahme von parabolischen radialen Temperaturprofilen ist nicht berechtigt.
3. Das ermittelte Reaktionsmodell ist nicht für Extrapolationen zu höheren Umsatzgraden hin geeignet.

Da aber bei der technischen Durchführung der Reaktion Nebenprodukte (hauptsächlich Acetaldehyd) auftauchen, wird angenommen, daß zur Beschreibung der Reaktion bei höheren Umsatzgraden ein umfangreicheres Reaktionsmodell benötigt wird, das die Bildung von Nebenprodukten (s.2.3.1) und damit ihren Einfluß auf die Reaktorleistung umfaßt.

4.4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte am Beispiel der Vinylacetatsynthese auf Acetylenbasis die Arbeitsweise der Reaktionstechnik mit dem Ziel verwendet werden, ein Reaktionsmodell zu erstellen, das in ein adäquates Reaktormodell eingesetzt die mathematische Beschreibung des betreffenden Reaktors ermöglichen kann. Die zur Erstellung des Reaktionsmodells notwendigen kinetischen Messungen wurden in einem integralen Versuchsreaktor (s.2.2.2) ermittelt. Zur mathematischen Beschreibung dieses Versuchsreaktors wurde ein pseudohomogenes eindimensionales Reaktormodell verwendet (s.3.3.1). Die Voraussetzungen dieser pseudohomogenen eindimensionalen Beschreibungsweise des Versuchsreaktors wurden in einer Reihe von Vorversuchen experimentell bestätigt (s.3.3.2).

Aus den in der Literatur vorhandenen mechanistischen Reaktionsmodellen für die Vinylacetatsynthese wurde zuerst ein von Valstar /103/ angegebenes hyperbolisches Reaktionsmodell mit 6 Parametern (Gl. 4.1.3.2-1) als adäquat betrachtet (s.3.2.2.2).

In einem festgelegten Versuchsraum, der den technisch interessanten Bereich hinsichtlich der Reaktionsgemischtemperatur und -zusammensetzung einschließt, wurden dann Versuche mit dem Ziel durchgeführt, Schätzwerte sowohl für die 6 Reaktionsmodellparameter als auch für den Reaktormodellparameter (α_m) zu ermitteln (s.4.1.3.3).

Bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse wurden hier statistisch begründete Auswertungsmethoden verwendet. Als erster Schritt der Auswertung wurden Schätzwerte für die unbekannten Parameter durch nichtlineare Regression ermittelt, die ein statistisch begründetes Kriterium erfüllen (s.4.1.3.3). Als für die Durchführung der Regression benötigte Startwerte für die Reaktionsmodellparameter wurden die von Valstar /95/ angegebenen Werte übernommen. Ein Startwert für den Reaktormodellparameter (α_m) wurde nach der Methode von Hennecke /44/ berechnet (s.A.5).

Die Regressionsergebnisse haben folgendes gezeigt:

1. Die Methode von Hennecke zur Berechnung vom Gesamtwärmeübergangskoeffizienten ist zuverlässig, womit dieser Parameter nicht mehr als Regressionsparameter zu betrachten war.
2. Da einige der erhaltenen Parameterschätzwerte nicht mit der physikalischen Interpretierung dieser Parameter in Übereinstimmung waren (s.4.1.3.3) war es anzunehmen, daß entweder das Reaktionsmodell nicht adäquat ist, oder die Schätzwerte dieser Parameter sehr unpräzise bestimmt sind.

Der zweite Schritt bei der Auswertung war dann die Beurteilung der Regressionsergebnisse. Da die Berechnung der linearisierten individuellen Vertrauensintervalle für die

erhaltenen Parameterschätzwerte gezeigt hat, daß diese Schätzwerte sehr unpräzise bestimmt sind (s.4.1.3.4), war eine Aussage über die Adäquatheit des hyperbolischen Reaktionsmodells aufgrund physikalisch nicht interpretierbarer Parameterschätzwerte nicht möglich.

Aus in dem Versuchsraum festgelegten Gitterpunkten (vgl. Abb. 4.2-1) wurde dann der Gitterpunkt gesucht, der den Versuch darstellt, dessen Durchführung - gemessen an der Größe des linearisierten gemeinsamen Vertrauensbereichs - zur größten Präzision der Parameterschätzwerte führt. (s.4.2). Dabei konnte folgendes festgestellt werden:

1. Wie zu erwarten war, können verschiedene Versuche sehr unterschiedlich auf die Präzision der Parameterschätzwerte wirken (z.B. Tabelle 4.2-1).
2. Obwohl die Durchführung des sequentiell geplanten Versuchs die Präzision der Parameterschätzwerte insgesamt wesentlich verbessert hat, waren Parameterschätzwerte mit zufriedenstellender Präzision durch weitere sequentiell geplante Versuche in dem gewählten Versuchsraum nicht erreichbar (s. Tabelle 4.2-6).

Das hyperbolische Reaktionsmodell (Gl. 4.1.3.2-1) wurde dann aufgrund seiner unpräzisen Parameterschätzwerte durch ein vereinfachtes exponentielles Reaktionsmodell (Gl. 4.2-2) ersetzt. Schätzwerte für die zwei Parameter des vereinfachten Reaktionsmodells wurden ebenfalls durch nichtlineare Regression ermittelt. Die Präzision der ermittelten Parameterschätzwerte konnte dann nach Berechnung der linearisierten individuellen Vertrauensintervalle als zufriedenstellend beurteilt werden. Weitere sequentiell geplante Versuche wurden aber durchgeführt um die Parameterschätzwerte weiter zu präzisieren.

Als Kriterium für den Abbruch der Versuchsplanung wurde hier ein konstant bleibender Schätzwert s_U^2 für die Fehlervarianz σ_U^2 angenommen¹).

Das ermittelte Reaktionsmodell wurde dann sowohl bei der Beschreibung des Versuchsreaktors in der Nähe seiner Stabilitätsgrenze als auch bei der Beschreibung eines technischen Reaktors geprüft. Es hat sich bei der Beschreibung des technischen Reaktors gezeigt, daß der Einfluß von Nebenreaktionen auf die Reaktorleistung bei höheren Umsatzgraden nicht vernachlässigbar ist. Ein umfangreiches Reaktionsmodell, das die Bildung dieser Nebenprodukte berücksichtigt, kann zu einer besseren Beschreibung des technischen Reaktors führen. Zur Erstellung dieses umfangreichen Reaktionsmodells können dieselben Methoden angewendet werden, wie sie in der vorliegenden Arbeit dargestellt wurden. In diesem Fall müssen aber Versuche bei höheren Umsatzgraden durchgeführt werden.

¹) Dieses Abbruchkriterium gilt für den Fall, daß der neu geplante Versuch ein Wiederholversuch ist.

A n h a n g

A.1 Physikalische und thermodynamische Eigenschaften

Die wichtigsten Eigenschaften der betreffenden Komponente sind in folgenden Tabellen und Gleichungen zusammengefaßt.

Tabelle A.1-1

Molekulargewichte und Siedepunkte /78/

Nr.	Komponente	Symbol	M kg/Mol	T _s °C
1	Acetylen	Ac	26,04	- 84,0
2	Essigsäure	HAc	60,05	118,1
3	Vinylacetat	Vina	86,09	72,3
4	Stickstoff	N ₂	28,01	-195,8
5	Acetaldehyd	Ald	44,5	20,2
6	Aceton	Acn	58,08	56,5
7	Essigsäureanhydrid	HAcn	102,09	139,6

Tabelle A.1-2

Standardbildungsenthalpien /101,103/

Komponente	ΔH_B° ¹⁾ kJ/Mol
Acetylen "Gas"	226,8 10 ³
Essigsäure "Dampf"	-434,9 10 ³
Vinylacetat "Dampf"	-313,1 10 ³

¹⁾ Die Standardbildungsenthalpien sind bei 25 °C und 1 atm angegeben.

Tabelle A.1-3
Spezifische Wärme (c_p) /100/

Komponente	T (°K)	c_p kJ/Mol°K	$c_p(T)$ ($400^\circ\text{K} \leq T \leq 600^\circ\text{K}$)
Acetylen	400	50,49	$c_{p_{\text{Ac}}} = 23,22 + 8,76 \cdot 10^{-2}T - 0,49 \cdot 10^{-4}T^2$
	500	54,88	
	600	58,30	
Essigsäure	400	81,69	$c_{p_{\text{HAc}}} = 7,93 + 22,88 \cdot 10^{-2}T - 1,11 \cdot 10^{-4}T^2$
	500	94,58	
	600	105,25	
Vinylacetat	380	124,01	$c_{p_{\text{Vina}}} = 36,04 + 26,49 \cdot 10^{-2}T - 0,88 \cdot 10^{-4}T^2$
	450	137,44	
	520	150,02	
Stickstoff	400	29,26	$c_{p_{\text{N}_2}} = 29,94 - 0,57 \cdot 10^{-2}T + 0,10 \cdot 10^{-4}T^2$
	500	29,59	
	600	30,12	

Aus den Daten in Tabelle A.1-2 und Tabelle A.1-3 wurde die Reaktionswärme der Reaktion



in Abhängigkeit der Temperatur berechnet zu:

$$\Delta H_{R_T}^\circ = \Delta H_{R_{298}}^\circ + \int_{298}^T (\Delta c_p) dT$$

$$\Delta H_{R_T}^\circ = -104,8 \cdot 10^3 + 4,89 T - 2,58 \cdot 10^{-2} T^2 + 0,24 \cdot 10^{-4} T^3$$

Aus den Daten in Tabelle A.1-4 wurden durch Einsetzen folgende Beziehungen zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten bei $298^\circ\text{K} \leq T \leq 473^\circ\text{K}$ formuliert:

$$\lambda_{Ac} = - 27,48 \cdot 10^{-6} + 21,25 \cdot 10^{-8} T - 1,55 \cdot 10^{-10} T^2$$

$$\lambda_{HAc} = \lambda_{Vina} = - 16,47 \cdot 10^{-6} + 10,77 \cdot 10^{-8} T - 0,45 \cdot 10^{-10} T^2$$

$$\lambda_{N_2} = - 2,52 \cdot 10^{-6} + 10,77 \cdot 10^{-8} T - 0,45 \cdot 10^{-10} T^2$$

Tabelle A.1-4

Wärmeleitfähigkeit /100/

T °K	λ (für das Gas bzw. den Dampf) kJ/m s °K			
	Ac	HAc	Vina	N ₂
298	$22,09 \cdot 10^{-6}$	$11,63 \cdot 10^{-6}$	$11,63 \cdot 10^{-6}$	$25,58 \cdot 10^{-6}$
373	$30,23 \cdot 10^{-6}$	$17,44 \cdot 10^{-6}$	$17,44 \cdot 10^{-6}$	$31,39 \cdot 10^{-6}$
473	$38,36 \cdot 10^{-6}$	$24,41 \cdot 10^{-6}$	$24,41 \cdot 10^{-6}$	$38,36 \cdot 10^{-6}$

Tabelle A.1-5

Dynamische Zähigkeit des Gases bzw. des Dampfes /100/

T °K	η kg/ms			
	Ac	HAc	Vina	N ₂
298	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$7,96 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$
373	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$
473	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$

Aus den Daten in Tabelle A.1-5 wurden durch Einsetzen folgende Beziehungen zur Berechnung der Zähigkeiten bei $298^\circ K \leq T \leq 473^\circ K$ formuliert.

$$\eta_{Ac} = 2 \cdot 10^{-6} + 2,9 \cdot 10^{-8} T$$

$$\eta_{HAc} = -11,3 \cdot 10^{-6} + 5,3 \cdot 10^{-8} T$$

$$\eta_{Vina} = -1,19 \cdot 10^{-6} + 3 \cdot 10^{-8} T$$

$$\eta_{N_2} = 6,7 \cdot 10^{-6} + 3,9 \cdot 10^{-8} T$$

Zur Berechnung der Eigenschaften des Gemisches wurden folgende Beziehungen verwendet /78/:

$$M_m = \sum_{i=1}^n y_i M_i$$

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \eta_i (M_i)^{1/2}}{\sum_{i=1}^n y_i (M_i)^{1/2}}$$

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i (M_i)^{1/3}}{\sum_{i=1}^n y_i (M_i)^{1/3}}$$

$$c_{p_m} = \sum_{i=1}^n y_i c_{p_i}$$

A.2 Katalysatoreigenschaften

Der für diese Untersuchung benötigte Katalysator (Zn-acetat auf Aktivkohle) wurde von der Firma Hoechst AG kostenlos in genügender Menge zur Verfügung gestellt. Der Katalysator hat eine Scheindichte von 846 kg/m^3 und eine Feststoffdichte von 1560 kg/m^3 , damit berechnet sich die Partikelporosität ϵ_p zu 0,46. Aus diesem Katalysator wurden durch Zerkleinern und Sieben vier Fraktionen mit verschiedenen Korngrößen hergestellt.

Tabelle A.2-1 stellt hier eine Zusammenfassung einiger wichtiger Eigenschaften der verschiedenen Fraktionen des Katalysators dar.

Tabelle A.2-1

Eigenschaften der verschiedenen Fraktionen des Katalysators

Fraktion	Form	Spezifische Oberfläche		Spezifisches Porenvolumen 10^{-6} m^3/kg	mittlerer Porenradius 10^{-10} m
		$10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ BET	Area-meter		
1	Zylinder $h=7,7\text{mm}^1$ $d=4,2\text{mm}$	441	412	606	21
2	Gebrochene Gut $(-4/+3,15\text{mm})^2$	535	433	566	21
3	Gebrochene Gut $(-3,15/+2,5\text{mm})$	553	499	612	26
4	Gebrochene Gut $(-2,5/+2\text{mm})$	452	470	588	22

Für die anderen Eigenschaften des Katalysators (z.B. λ_p) wurden näherungsweise die entsprechenden Eigenschaften von Aktivkohle eingesetzt /78/.

¹⁾ mittlere Abmessungen für 100 Partikel.

²⁾ Die Körner dieser Fraktion fielen durch ein Sieb mit 4 mm Maschenweite und werden auf einem Sieb mit 3,15 mm Maschenweite gehalten.

A.3 Berechnung der Filmgradienten

Zur Berechnung der relativen Partialdruckdifferenz einer Schlüsselkomponenten - hier Acetylen - zwischen der Katalysatoroberfläche und der strömenden Phase geben Yang und Hougen /117/ folgende Beziehung an:

$$\frac{\Delta p_i}{p} = \frac{r_{i,eff}}{k_{D,0\phi}} M_1 \quad (A.3-1)$$

Analog kann für die Berechnung der Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Katalysatoroberfläche und der strömenden Phase folgende Beziehung verwendet werden:

$$\Delta T = \frac{r_{i,eff} \Delta H_{R,i}}{\alpha_f 0\phi} \quad (A.3-2)$$

Die Filmtransportkoeffizienten k_D und α_f sind mit Hilfe der Korrelationen zwischen den j_D - bzw. j_H -Faktoren und der Re-Zahl zu berechnen /21,99/. Dabei sind diese Faktoren durch die folgenden Beziehungen definiert /53/:

$$j_D = \frac{k_D \bar{M}_p}{G} Sc^{2/3} \quad (A.3-3)$$

und

$$j_H = \frac{\alpha_f}{c_p G} Pr^{2/3} \quad (A.3-4)$$

Der zur Berechnung der Sc-Zahl benötigte Diffusionskoeffizient von Acetylen im Reaktionsgemisch (D_{1m}) wurde näherungsweise als der Diffusionskoeffizient von Acetylen im binären Gemisch von Acetylen und Essigsäure (D_{12}) nach der in /87/ angegebenen Beziehung berechnet. Bei 200 °C und einem Molarverhältnis $m = 2$ Mol Acetylen/ Mol Essigsäure berechnet sich D_{12} zu $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Der auf Acetylen bezogene Druckfaktor $p_{f,1}$ ist durch folgende Beziehung gegeben /53/:

$$p_{f,1} = P - p_1 \frac{\sum_{\text{Reaktanden}} v_i - \sum_{\text{Produkte}} v_i}{v_1} \quad (\text{A.3-5})$$

Zur Ermittlung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} wurden mehrere Versuche bei verschiedenen Re-Zahlen durchgeführt und für jeden Versuch die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit näherungsweise mit Hilfe eines vereinfachten isothermen Reaktormodells (Gl. A.3-6) ermittelt.

$$y_{3,p} = \frac{L\bar{M}}{G} r_{3,\text{eff}} \quad (\text{A.3-6})$$

$$r_{\text{eff}} = r_{3,\text{eff}}/v_3 \quad (\text{A.3-6a})$$

$$r_{i,\text{eff}} = r_{\text{eff}} \cdot v_i \quad (\text{A.3-6b})$$

Die Ergebnisse dieser Versuche und die berechneten Werte für $\Delta p_1/P$ und ΔT sind in Tabelle (3.3.2.1-1) und Tabelle (3.3.2.1-2) dargestellt.

A.4 Berechnung des Poren-Ausnutzungsgrades

Zur Ermittlung des Poren-Ausnutzungsgrades (η) geben Weisz und Hicks /109/ für den Fall einer Reaktion 1-ter Ordnung in kugelförmigen Körnern Tabellen von η in Abhängigkeit von der dimensionslosen Größe ϕ (Gl. 3.3.2.1-4) mit β und γ als Parameter. Dabei sind β und γ in 3.3.2.1 definiert.

Der zur Berechnung von ϕ benötigte effektive Dispersionskoeffizient in den Poren (D_{eff}) wurde nach folgender Beziehung berechnet:

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{D_{12,\text{eff}}} + \frac{1}{D_{K,\text{eff}}} \quad (\text{A.4-1})$$

wobei die Koeffizienten für "bulk"- bzw. Knudsendiffusion ($D_{12,\text{eff}}$ bzw. $D_{K,\text{eff}}$) sich nach folgenden Beziehungen berechnen lassen /87/:

$$D_{12,\text{eff}} = \frac{D_{12} \epsilon_p}{\tau} \quad (\text{A.4-2})$$

$$D_{K,\text{eff}} = 194 \frac{\epsilon_p^2}{\tau S_g \rho_p} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{A.4-3})$$

D_{eff} berechnet sich damit zu $3,98 \cdot 10^{-7} / \tau \text{ m}^2/\text{s}$, wobei τ der Tortuositätsfaktor ist.

In Gl. 3.3.2.1-4 zur Berechnung von ϕ stellt $r_{1,\text{eff}}$ die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit - berechnet nach Gl. A.3-8 - dar. Da festgestellt wurde, daß Fildiffusion keinen Einfluß auf die Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit hat, wurde c_{is} bzw. $\rho_{s w_{is}}$ in Gl. 3.3.2.1-4 gleich dem Konzentration von Acetylen in der strömenden Phase gesetzt.

Die Werte von ϕ für $\tau = 1$ bzw. 6^1) und für verschiedene Korndurchmesser zusammen mit den entsprechenden Werten von η für $\gamma = 20$ und $\beta = 6,23 \cdot 10^{-3} / \tau$ sind in Tabelle 3.3.2.1-4 dargestellt.

¹) Der Wert von τ für die in der Praxis verwendeten Katalysatoren liegt zwischen 1 und 6 /87/.

A.5 Unterprogramm zur Berechnung von λ_{eff} und α_w^1)

SUBROUTINE WAERME (SHFA,FW,GA,RLS,RDS,PD,HP,EPSLS,TS,CPS,ROGS,
1LAMGS,ETAGS,UBARS,LAMP,ESTR,LAMEFS,ALPHAWS,BI'',HWS)

DIESES SUBROUTINE RECHNET DIE EFFEKTIVE WAERMELEITFAEHIGKEIT
UND DEN WANDWAERMEUEBERTRAGUNGSKOEFFIZIENT IN EINER
DURCHSTROMTEN SCHUETTUNG NACH DEN BEZIEHUNGEN VON HENNECKE

LISTE DER HAUPTVARIABLEN

SHFA	FORMFAKTOR	10 FUER KUGELN	
		20 FUER GEBROCHENES GUT	
		30 FUER ZYLINDER MIT H = D	
		31 FUER ZYLINDER MIT H = 2D	
FW	FREIE WEGLAENGE	GA	AKKOMODATIONSKOEFFIZIENT
RLS	LAENGE DER SCHUETTUNG	RDS	RADIUS DER SCHUETTUNG
PD	PARTIKELDURCHMESSER	HP	PARTIKELHOEHE (ZYLINDER)
EPSLS	PORESITAET DER SCHUETTUNG		
TS	TEMPERATUR	CPS	SPEZIFISCHE WAERME DES FLUIDES
ROGS	DICHTE DES FLUIDES		
LAMGS	WAERMELEITFAEHIGKEIT DES FLUIDES		
ETAGS	DYNAMISCHE ZAEHIGKEIT DES FLUIDES		
UBARS	FLIEDSGESCHWINDIGKEIT BEZOGEN AUF DEN GESAMTEN QUERSCHNITT		
LAMP	WAERMELEITFAEHIGKEIT DES PARTIKELS		
ESTR	EMISSIONSVERHAELTNIS		
LAMEFS	EFFEKTIVE WAERMELEITFAEHIGKEIT DER SCHUETTUNG		
BIS	EICHT-ZAHL		
ALPHAWS	WANDWAERMEUEBERTRAGUNGSKOEFFIZIENT		
HWS	GESAMTWAERMEUEBERTRAGUNGSKOEFFIZIENT		

REAL LAMP,LAMGS,LAMEFS,LAMRS,NISTR,KN1,4,N,LLSRES,LHRE,LLSRE,
1LAMRE,NUP,KNW,MW,NW,LLWSRE,LHWRE,LHWE,NUP

* *

PRUEFUNG DES RECHENBEREICHES

* *

VER1 = RLS/RDS

VER2 = RDS/PD

IF(VER1.GT.12.3) GOTO 130

IF(VER1.LT.0.3) GOTO 130

IF(VER2.GT.34.5) GOTO 131

IF(VER2.LT.6.9) GOTO 131

GO TO 333

130 WRITE(61,1300)

1300 FORMAT(2X,'VORSICHT BERECHNUNG FINDET IM EXTRAPOLATIONSBEREICH STA
1TT*/2X,'DIE VERHAELTNIS SCHUETTUNGLAENGE ZU SCHUETTUNGSDURCHMESSE
2R IST ZU GROSS ODER ZU KLEIN*///)

GO TO 333

131 WRITE(61,1301)

¹) Dieses Unterprogramm ist auf die Beziehungen von
Hennecke /45/ aufgebaut.

1301 FORMAT(2X,*VORSICHT BERECHNUNG FINDET IM EXTRAPOLATIONSBEREICH STA
1TT*/2X,*DIE VERHAELTNIS SCHUETTUNGSDURCHMESSER ZU PARTIKELDURCHMES
2SER IST ZL GROSS ODER ZU KLEIN*//)

333 CONTINUE

C
C
C
C
C
C
C

```
*****
*
*   FESTLEGUNG DER PARAMETER NACH DEM FORMFAKTOR   *
*
*****
```

```
T11 = 2.3
T22 = 0.0602
T33 = 1.06
IF(SHFA.EQ.10.) GOTO 601
IF(SHFA.EQ.20.) GOTO 602
IF(SHFA.EQ.30.) GOTO 603
IF(SHFA.EQ.31.) GOTO 604
```

```
601 PDS = PD
    T11 = 1.5
    T22 = 0.1006
    T33 = 1.14
    C = 1.25
    CCS = 1500.
    CBS = 1.3
    CA = 0.5
    CD = 40.
    GO TO 700
```

```
602 PDS = 1.23 * PD
    C = 1.4
    CCS = 1500.
    CBS = 1.3
    CA = 0.5
    CD = 40.
    GO TO 700
```

```
603 PCS = (SQRT(0.5+HP/PD))*PD
    C = 2.5
    CCS = 1000.
    CBS = 0.8
    CA = 1.
    CD = 30.
    GO TO 700
```

```
604 PDS = (SQRT(0.5+HP/PD))*PD
    C = 2.5
    CCS = 1000.
    CBS = 1.1
    CA = 1.
    CD = 30.
```

700 CONTINUE

C
C
C
C
C

```

*****
*
*   BERECHNUNG DER EFFEKTIVEN WAERMELEITFAEHIGKEIT   *
*
*****

```

```

FDL = (1.+((RLS/RDS)/(2.-((1.-2.*PDS/RDS)*(1.-2.*PDS/RDS))))
1/(1.+RLS/RDS)
THDIF = LAMGS/(ROGS*CPS)
PEC1 = UBAR*PCS/THDIF
LAMGRE = SQRT(1.+(0.04*PEC1**2.))
NUSTR = 0.04*5.75E-11*PDS*TS*TS*TS*1.E-06/(LAMGS*(2./ESTR-1.))
BISTR = NUSTR*LAMGS/LAMP
B = C*((1.-EPSLS)/EPSLS)**1.11
KN1 = (2.*FW/PCS)*(2.-GA)/GA
M = B*(LAMGRE*LAMGS/LAMP)+KN1*(1.-BISTR)
N = (1.+BISTR)*(1.+KN1)
LLGRES = (2./(N-M))*(((N-(LAMGRE*LAMGS/LAMP*(1.+KN1)))*B*
1ALOG(N/M)/((N-M)*(N-M)))-((B-1.)*(1.-KN1)/(N-M))-
2*((B+1.)*LAMP*(1.-(N-M)-((B-1.)*KN1))/(2.*B*LAMGS)))
LHRE = 1./(1.+(KN1/EPSLS))+EPSLS*NUSTR
LLSRE = LHRE*(1.-SQRT(1.-EPSLS))+LLGRES*LAMGRE*SQRT(1.-EPSLS)
LAMRE = LLSRE+PEC1*FDL/8.
LAMEFS = LAMRE*LAMGS

```

```

*****
*
*   BERECHNUNG DES WANDBAERMEUEBERGANGSKOEFFIZIENT   *
*
*****

```

```

CB = CBS * (1. + 3.5/(RDS/PDS))
CC = CCS * 34.5/(RCS/PDS)
SK = T11 + T22 * (RCS/PDS-2.)*(RDS/PDS-2.)*(RDS/PDS-2.)
P = T33 * (RDS/PDS-2.)*(1./3.)
UW = UBAR*(SK+(P+2.)/2.)/(EPSLS*(SK+1.))
PEP = SQRT((UW*PDS/THDIF)*(UW*PDS/THDIF)+CC)
PRAN = ETAGS/(THDIF*ROGS)
NUP=(CE/PRAN** (1./6.))*SQRT(SQRT((0.194*PEP*PEP)+
20.34E-04*PEP*PEP*PEP/(PRAN** (2./3.))))
EPSLW = 0.5-(1./6.)/(NUP-1.)
KNW = KN1*NUP
BW = C*((1.-EPSLW)/EPSLW)**0.75
MW=BW*(LAMGS/LAMP)+KNW*(1.-BISTR)
NW=(1.+BISTR)*(1.+KNW)
LLWSRE = (2./(NW-MW))*(((NW-(1.+KNW)*LAMGS/LAMP)*BW*
2ALOG(NW/MW)/((NW-MW)*(NW-MW)))-((BW-1.)*(1.-KNW)/(NW-MW))
3-((BW+1.)*LAMP*(1.-(NW-MW)-((BW-1.)*KNW))/(2.*BW*LAMGS)))
LHWRE=1./(1.+KNW/EPSLW)+EPSLW*NUSTR
LLWRE=LHWRE*(1.-SQRT(1.-EPSLW))+LLWSRE*SQRT(1.-EPSLW)
XX = 1.-1./(NUP** (1./3.))
NUW = (NUP+CA**4.*ATAN(1.)*(LLWRE-1.)*XX+NUSTR)/
1(1.+RLS/RDS/(RCS*PEP))

```

ALPHAWS = NUH * LANGS / PDS
BIS = ALPHAWS*RDS/LAMEFS/2.

C
C
C
C
C
C

*
* BERECHNUNG DES GESAMTWAERMEUEBERTRAGUNGSKOEFFIZIENT*
*

HWS = 1. / (1. / ALPHAWS + RCS / (8.000 * LAMEFS))
RETURN
END

Symbolverzeichnis

<u>A</u>	Matrix definiert in Gl. 1.2.2-2	
<u>A_i</u>	Reaktanden bzw. Produkte der Reaktion $\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$	
<u>A_w</u>	Energieerzeugungsgeschwindigkeit pro Volumeneinheit des Reaktors	$\text{kJ/m}^3 \text{s}$
<u>B</u>	Matrix definiert in Gl. 1.2.2-3	
<u>B_j</u>	Vektor der Parameter des j-ten Modells	
<u>b</u>	Vektor der Parameterschätzwerte	
<u>$\hat{b}$</u>	Vektor der Parameterschätzwerte am least-squares Punkt	
<u>C</u>	Präzisionsmatrix mit Diagonal- elemente c_{kk}	
C	Kriterium zur Versuchsplanung (Gl. 1.2.4.3-1)	
<u>c</u>	Vektor der Anfangsbedingungen	
c	Konzentration	kg/m^3
<u>c_p</u>	mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck	$\text{kJ/kg } ^\circ\text{K}$
<u>c_v</u>	mittlere spezifische Wärme bei konstantem Volumen	$\text{kJ/kg } ^\circ\text{K}$
<u>D</u>	Fehlermatrix bei Mehrfachant- worten	
D	Dispersionskoeffizient	m^2/s
D	Maß für die Schärfe der Modell- unterscheidung (Gl. 1.2.4.3-1)	
<u>D_o</u>	Kriterium zur Versuchsplanung (Gl. 1.2.4.1-4)	
<u>D₁₂</u>	Kriterium zur Versuchsplanung (Gl. 1.2.4.1-9)	m^2/s

D_{12}	molekulare Diffusionskoeffizienten in binären Systemen bezogen auf die Komponente 1	m^2/s
D_{eff}	effektive Diffusionskoeffizienten in den Poren	m^2/s
D_K	Knudsen Diffusionskoeffizient	m^2/s
d_p	Partikeldurchmesser	m
d_t	Reaktorrohrdurchmesser	m
E	Aktivierungsenergie	kJ/Mol
F_i	Äußere Kraft bezogen auf Komponente (i)	kp/kg
F_i	Peakfläche der Komponente (i) im Chromatogramm	m^2
F_i	einzelne Funktionen zur Bildung des Kriteriums ψ_2	
F_Y	γ -Punkt der F-Verteilung	
f, f	die rechten Seiten der Zustandsgleichungen von Systemen mit Mehrfach- bzw. Einfachantworten	
f_1	Eichfaktor für die Komponente (i) bei der GC-Analyse	kg/m^2
$\underline{G}$	Matrix definiert in Gl. 1.2.2-5	
G	Querschnittsbelastung	kg/m^2s
$\underline{g}$	Erdbeschleunigung ($ \underline{g} = 9,80665$)	m/s^2
$\underline{H}$	Matrix definiert in Gl. 1.2.2-6	
$\underline{H}^*$	Matrix $\underline{H}$ berechnet für n_v durchgeführte Versuche	
$\underline{H}(J)$	Matrix $\underline{H}$ berechnet unter Berücksichtigung des J-ten Gitterpunktes im Versuchsraum als der (n_v+1) -te Versuch	
$\underline{h}$	Transformation gemäß Gl. 1.2.1-4	
$\underline{J}$	Jacobische Matrix (Gl. 1.2.4.1-5)	

$\underline{J}_i$	Stoffstromdichte der i-ten Komponente	$\text{kg/m}^2\text{s}$
J	Umrechnungsfaktor (=102,07)	kgm/kJ
j_D	j-Zahl zur Beschreibung des Stofftransportes	
j_H	j-Zahl zur Beschreibung des Wärmetransportes	
K_i	Adsorptionsgleichgewichtskonstante	atm^{-1}
k, k_i, k'_i	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	
k_D	Stoffaustauschkoeffizient	$\text{Mol/atm m}^2\text{s}$
k_v	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient	
L	Leere aktive Zentren des Katalysators	
L	charakteristische Länge	m
L_t	Schüttungslänge	m
ℓ	Zahl der Temperaturmessungen in einem Versuch	
$\underline{M}$	Matrix definiert in Gl. 1.2.2-4	
M	Molekulargewicht	kg/Mol
m	Molarverhältnis der Reaktanden	
m, m'	Reaktionsordnung	
Nu	Nusselt-Zahl $(\frac{\alpha L}{\lambda})$	
Nu_m	Nusselt-Zahl $(\frac{\alpha_m^d p}{\lambda_{eff}})$	
Nu_k	Nusselt-Zahl im Kern der Schüttung /45/	
Nu_p	Nusselt-Zahl $(\frac{\alpha^d p}{\lambda})$	

Nu_w	Nusselt-Zahl an der Wand $(\frac{\alpha_w d}{\lambda_{eff}} P)$	
n	Zahl der Meßpunkte	
n_u	Zahl der Messungen der u-ten Systemantwort	
n_v	Zahl der Versuche	
O	spezifische Oberfläche der Katalysatorkörner	m^2/m^3
$\underline{P}$	Matrix definiert in Gl. 1.2.2-7 mit Diagonalelemente P_{kk}	
P	Druck	atm bzw. kp/m ²
P	Wahrscheinlichkeit	
Pe_h	Wärme-Peclet-Zahl $(\frac{d G_c}{\lambda_{eff}} P)$	
Pe_m	Stoff-Peclet-Zahl $(\frac{d G}{\rho D} P)$	
P_v	Druck vor dem Reaktor	atm bzw. kp/m ²
p	Zahl der Parameter eines Modells	
p	Zahl der Regressionsparameter	
p	Partialdruck	atm bzw. kp/m ²
p	Wahrscheinlichkeitsdichte	
P_f	Druckfaktor in Gl. A.3-5	atm
q	Wärmestromdichte	kJ/m ² s
q	Zahl der Modelle bei Modell-unterscheidung	
R	Partikelradius	m
R_g	Gaskonstante (=8,315)	kJ/Mol °K
R_t	Reaktorrohrradius	m
Re	Reynold-Zahl $(\frac{GL}{\eta})$	

Re_p	Reynold-Zahl $(\frac{Gd}{\eta p})$	
r	Reaktionsgeschwindigkeit ($=r_i/v_i$)	$(m^3s)^{-1}$
r	Zahl der Antworten eines Systems	
r	radiale Koordinate	m
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die i-te Komponente	Mol/m^3s
$r_{i,eff}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die i-te Komponente	Mol/m^3s
$r_{i,j}$	Geschwindigkeit der j-ten Reaktion bezogen auf die i-te Komponente	Mol/m^3s
S	Quadratsumme	
S_E	Quadratsumme auf Grund der Abweichung vom Modell	
S_U	Quadratsumme auf Grund der Abweichung von der Regression am least-squares-Punkt	
Sc	Schmidt-Zahl $(\frac{\eta}{\rho L})$	
s^2	Schätzwert für die Fehlervarianz	
s_U^2	Schätzwert für die Fehlervarianz am least-squares-Punkt	
s_u^2	Schätzwert für die Meßfehler bezogen auf die u-te Antwort	
T	Temperatur	°C bzw. °K
T_K	Kühlmitteltemperatur	°C bzw. °K
T_s	Siedepunkt	°C bzw. °K
T_s	Basistemperatur für die Enthalpieberechnung	°C bzw. °K
t	Zeit	s
t_r	Retentionszeit in der GC - Säule	s

t_{γ}	γ -Punkt der T-Verteilung	
$\underline{u}$	Fluidgeschwindigkeitsvektor bezogen auf leeren Reaktorrohr	m/s
$\underline{V(b)}$	Varianz-Kovarianz-Matrix der Parameterschätzwerte	
W_k	Katalysatormenge	kg
w	Massenbruch	
w_1, w_2	Gewichte in Gl. 1.2.4.3-1	
w_1', w_2'	Gewichte in Gl. 4.1.3.1-1	
$\underline{X}$	Matrix der Einstellvariablen	
$\underline{x}$	Vektor der Einstellvariablen in einem Versuch	
$\underline{x}_p$	Vektor der Einstellvariablen in einem geplanten Versuch	
$\underline{Y}$	Antwort eines Systems mit Mehrfachantwort bei bestimmter Einstellung der Einstellvariablen	
Y	Antwort eines Systems mit Einfachantwort bei bestimmter Einstellung der Einstellvariablen	
$\underline{y}$	Vektor der Meßwerte der Antwort eines Systems mit Mehrfachantwort bei bestimmter Einstellung der Einstellvariablen	
$\underline{y}_m$	Vektor der fehlenden Meßwerte	
y	gemessene Antwort eines Systems mit Einfachantwort bei bestimmter Einstellung der Einstellvariablen	
y	Molenbruch	
y_{3p}	Molenbruch des Vinylacetats nach dem Reaktor	
z'	axiale Koordinate	m
z	dimensionslose Länge ($=z'/L$)	

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{kJ/m}^2 \text{s}^\circ \text{K}$
α_f	Wärmeübergangskoeffizient in den Film um das Katalysatorkorn	$\text{kJ/m}^2 \text{s}^\circ \text{K}$
α_m	Wärmeübergangskoeffizient in der Schüttung	$\text{kJ/m}^2 \text{s}^\circ \text{K}$
$\underline{\beta}$	Vektor der wahren Werte der Parameter eines Modells	
β	Katalysatoralterungsfunktion	
β	dimensionslose Größe definiert in Abschnitt 3.3.2.1	
γ	dimensionslose Größe definiert in Abschnitt 3.3.2.1	
γ	Konfidenzzahl	
Δ	Maß für die Präzision bei der Parameterermittlung (Gl. 1.2.4.3-1)	
ΔH_B	Bildungsenthalpie	kJ/Mol
$\Delta H_{R,i}$	Reaktionswärme bezogen auf Komponente (i)	kJ/Mol
Δp	Partialdruckdifferenz	atm bzw. kp/m^2
ΔT	Temperaturdifferenz	$^\circ \text{C bzw. } ^\circ \text{K}$
δ_1	Stabilitätskriterium definiert in Gl. 3.3.2.3-1	
δ_2	Stabilitätskriterium definiert in Gl. 3.3.2.3-5	
$\delta_{k,j}$	Kronecker-Symbol $\delta_{k,j}=0 \quad k \neq j ; \delta_{k,j}=1 \quad k=j$	
$\underline{\varepsilon}$	Fehlervektor	
ε	Porosität der Schüttung	
ε_p	Porosität des Katalysatorkorns	

$\underline{\eta}$	Vektor der wahren Werte der Antwort eines Systems mit Mehrfachantwort bei bestimmter Einstellung der Einstellvariablen	
η	der wahre Wert der Antwort eines Systems mit Einfachantwort bei bestimmter Einstellung der Einstellvariablen	
η	dynamische Zähigkeit	kg/ms
η	Parameter in der Katalysatoralterungsfunktion	
η	Porenausnutzungsgrad	
θ_{crit}	dimensionslose Temperatur definiert in Gl. 3.3.2.3-3	
$\bar{\theta}_{\text{crit}}$	dimensionslose Temperatur definiert in Gl. 3.3.2.3-6	
ϑ	dimensionslose Temperatur definiert in Gl. 1.2.1-4	
κ_1	dimensionslose Zahl definiert in Gl. 3.3.2.2-1	
κ_2	dimensionslose Zahl definiert in Gl. 3.3.2.2-2	
λ	Wärmeleitfähigkeit	kJ/m °Ks
λ_g	Wärmeleitfähigkeit des Gases	kJ/m °Ks
λ_p	Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorkorns	kJ/m °Ks
λ_{eff}	effektive Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung	kJ/m °Ks
v_i	stöchiometrische Zahl der Komponente (i)	Mol
ξ	Umsatzgrad	
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_{km}	Korrelationskoeffizient zwischen den Schätzwerten des k-ten und des m-ten Parameters	
$\underline{\Sigma}_u$	Varianz-Kovarianz-Matrix der Meßfehler	

σ^2	Fehlervarianz	
σ_{iu}^2	Meßfehlervarianz am i-ten Meßniveau bezogen auf die u-te Antwort	
σ_U^2	Fehlervarianz am least-squares- Punkt	
σ_{uv}	Meßfehlerkovarianz bezogen auf die u-te und die v-te Antwort	
S_1, S_2, S_3	drei Koordinaten eines allge- meinen Koordinatensystems	
$\underline{T}$	Scherspannung-Tensor	kp/m ²
τ	Verweilzeit im Reaktor	s
τ	Tortuositätsfaktor	
Φ	dimensionslose Größe definiert in Gl. 3.3.2.1-4	
Φ	Kriterium zur Versuchsplanung definiert in Gl. 1.2.4.1-2	
Φ	Überlappungsfaktor (Gl. A.3-1)	
Φ	Winkelkoordinate	
Φ_s	Thiele-Modul für kugelförmige Körner (Gl. 3.3.2.1-5)	
φ	Konstante in Gl.1.2.4.2-1	
$\hat{\varphi}$	Konstante in Gl.1.2.4.2-4	
ψ_j	Kriterium für Parameterer- mittlung bei Mehrfachantwort	

Indices

oben	
$\wedge$	berechneter Wert
$\circ$	Anfangswert
$-$	Mittelwert
$\backslash$	erste Ableitung

unten

m	Mischung
i	Komponente(i)
1	Acetylen
2	Essigsäure
3	Vinylacetat

Abkürzungen

Ac	Acetylen
Acn	Aceton
Ald	Acetaldehyd
HAc	Essigsäure
HAcn	Essigsäureanhydrid
LR	lineare Regression
LS	linke Seite der Gleichung
NLR	nichtlineare Regression
QL	Quasilinearisierung
RS	rechte Seite der Gleichung
Vina	Vinylacetat

Literaturverzeichnis

- / 1/ Anderson, J.B., C.E.Sc., 18, 147 (1963)
- / 2/ Aris, R., I.E.C. Fundam. 4 (1965)
- / 3/ Balakrishnan, A.R. und Pei, D.C.T., I.E.C. Process Des. Develop., Vol. 13, No. 4 (1974)
- / 4/ Becker Buletin 2003 "Chemicals for Chromatography"
- / 5/ Beek, J., "Advances in Chemical Engineering, Vol. 3" (New York: Academic Press, 1962)
- / 6/ Beek, J., A.I.Ch.E. Journal, 7, 337 (1961)
- / 7/ Bellmann, R., Jacquez, J., Kalaba, R., und Schwimmer, S., Math. Biosc., 1, 71 (1967)
- / 8/ Bhattacharyya, D. und Pei, D.C.T., C.E.Sc. (1974)
- / 9/ Bird, R.B., Stewart, W.E. und Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", (New York, John Wiley and Sons, Inc., 1960)
- /10/ Bischof, K.B., C.E.Sc., 22, 525 (1967)
- /11/ Boudart, M., A.I.Ch.E. Journal, 2, 62 (1956)
- /12/ Box, G.E.P. und Hill, W.T., Technometrics, 9, 57 (1967).
- /13/ Box, G.E.P. und Lucas, H.L., Biometrika, 46, 77 (1959).
- /14/ Carberry, J.J., A.I.Ch.E. Journal, 7, 350 (1961)
- /15/ Carnahan, B., Luther, H.A. und Wilkes, J.O., "Applied Numerical Methods", (New York, John Wiley and Sons Inc. 1969)
- /16/ Chambert, R.P. und Boudart, M., Journal of. Cat., 6, 141 (1966)
- /17/ Chilton, T.H. und Colburn, A.P., I.E.C., 26, 1183 (1934)
- /18/ Chu, Y.C. und Storrow, J., C.E.Sc., 1, 230 (1952)
- /19/ Crider, J.E. und Foss, A.S., A.I.Ch.E. Journal, 11, 102 (1965)

- /20/ Damert, K., "In Methoden und Programme zur Berechnung chemischer Reaktoren" (Schwedt-Slinko), 1. Aufl. S. 349 (Berlin, Akademie-Verlag, 1972)
- /21/ Deacetis, J. und Thodos, G., I.E.C., 52, 1003 (1960)
- /22/ Deans, H.A. und Lapidus, L., A.I.Ch.E. Journal, 6, 656 (1960)
- /23/ Denis, G.H. und Daubert, T.E., paper presented at the 66th Annual A.I.Ch.E. Meeting, Philadelphia, Pa., Nov. 11-15 (1973)
- /24/ Denis, G.H. und Daubert, T.E., A.I.Ch.E. Journal, 20, 720 (1974)
- /25/ Donnelly, J.K. und Quon, D., Can.Journal.Ch.Engng., 48, 114, (1970)
- /26/ Draper, N.R. und Smith, H., "Applied Regression Analysis" (New York, John Wiley and Sons Inc., 1967)
- /27/ DRP. 271381 (1912); Fabrik Griesheim-Elektron.
- /28/ DRP. 403784 (1912); Consort. für Elektrochem.Ind.,
- /29/ DRP..933689 (1942); Farbw. Hoechst
- /30/ Emig, G., Habilitationsbericht, Erlangen (1975)
- /31/ Emig, G., N.A.T.O. sponsored advanced study institute, Rijksuniversiteit, Gent, Belgien (1975)
- /32/ Emig, G. und Hofmann, H., Ch.Ing.Tech., 47, 637 (1975)
- /33/ Emig, G., Hofmann, H. und Friedrich, H., Proceedings of the fifth European Congress on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, Elsevier (1972)
- /34/ Emig, G., Hoffmann, U. und Hofmann, H., "Handbuch zum DECHEMA-Kursus - Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle" (Inst.f.Technische Chemie I, FAU Erlangen (1975)
- /35/ Emig, G. und Köppner, M., C.E.Sc., 29, 2339 (1974)
- /36/ Ergun, S., C.E.P., 48, 89 (1952)
- /37/ Hortig, H. P. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, Band 74, Heft 2, 1970.

- /38/ Furukawa, J., Chem.High Polymers (Japan), 6, 116 (1949)
- /39/ Furukawa, J. und Ozawa, H., Bull.Inst.Chem. Research, Kyoto Univ., 26, 93 (1951)
- /40/ Frankenburg, W.G. in Emmett (ed) "Catalysis", Vol.III, chap.6, (New York - Reinhold Publishing Corporation, 1955)
- /41/ Froment, G.F., I.u.E.C., Feb. (1967)
- /42/ Froment, G.F. und Reiji Mezaki, C.E.Sc., 25, 293 (1970)
- /43/ Hanratty, Th.P., C.E.Sc., 1, 230 (1954)
- /44/ Heineken, F.G., Tsuchiya, H.M. und Aris, R., Math. Biosci. 1, 115 (1967)
- /45/ Hennecke, F.W., Dissertation, Karlsruhe (1972)
- /46/ Hill, W.J. und Hunter, W.G., "Design of Experiments for Model Discrimination in Multi-response Situations", Dept of State, Techn. Rept. 65, Univ. of Wisconsin, Madison, Febr. (1966)
- /47/ Hill, W.J., Hunter, W.G. und Wichern, D.W., "A Joint Design Criterion for the Dual Problem of Model Discrimination and Parameter Estimation" Technometrics 10, 145 (1968)
- /48/ Himmelblau, D.M., "Process analysis by statistical methods" (New York: John Wiley and Sons, Inc., 1970)
- /49/ Himmelblau, D.M. und Bischof, K.B., "Process analysis and simulation" (New York: John Wiley and Sons, Inc., 1968)
- /50/ Hinshelwood, C.N., "Kinetics of Chemical Change" (New York, Oxford University Press, 1941)
- /51/ Hlavacek, V., I.E.C., 62, 8/26 (1970)
- /52/ Hoffmann, U. und Hofmann, H., "Einführung in die Optimierung" (Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1971)
- /53/ Hofmann, H., "Vorlesungen zur chemischen Reaktions-technik", Erlangen (1972/73)
- /54/ Hosten, L.H., C.E.Sc., 29, 57 (1967)

- /55/ Hudgins, R.R., A.I.Ch.E. Journal, 12, 20 (1966)
- /56/ Hudgins, R.R., C.E.Sc. 22, 93 (1968)
- /57/ Hunter, W.G. und Reiner, A.M., "Designs for Discriminating Between Two Rival Models", Technometrics, 7, 307 (1965)
- /58/ Janda, J., Chem. Zvesti, 11, 478 (1957)
- /59/ Kaiser, R., "Chromatographie in der Gasphase, Band I" (Hochschultaschenbücher-Verlag, 1969)
- /60/ Kaiser, R., "Chromatographie in der Gasphase, Band IV, Teil 1" (Hochschultaschenbücher-Verlag 1969)
- /61/ Kaiser, R., "Chromatographie in der Gasphase Band IV, Teil 2" (Hochschultaschenbücher-Verlag, 1969)
- /62/ Kjaer, J., "Measurements and Calculations of Temperature and Conversion in Fixed Bed Catalytic Reactors" (Copenhagen: J. Gjellerups Forlag, 1958)
- /63/ Kolb, B., "Präzision und Richtigkeit in der quantitativen GC-Analyse" (Ergebnisse aus dem GC-Seminar für Fortgeschrittene - Analytika 1972)
- /64/ Köppner, M., Dissertation, Erlangen (1975)
- /65/ Kramers, H. und Westerterp, K.P., "Elements of Chemical Reaktor Design and Operation" (Amsterdam: Netherlands University Press, 1963)
- /66/ Kubota, C.E. (Japan) 2, 238 (1969)
- /67/ Laidler, in Emmett (ed.), "Catalysis", Vol. I, chap. 4 (New York: Reinhold Publishing Corporation, 1954)
- /68/ Langmuir, I.J., Am.chem.Soc. 38, 2221 (1916)
- /69/ Lee, E.S., I.E.C.Fund., 7, 152 (1968)
- /70/ Leva, M., I.E.C., 22, 857 (1947)
- /71/ Leva, M., Weintraub, M., Grummer, M. und Clark, E.L., I.E.C., 40, 747 (1948)

- /72/ Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering" (New York: John Wiley and Sons, Inc., 1962)
- /73/ Mitsutani, A. und Matsumoto, M., Nippon Kagaku Zasshi, 79, 948 (1958)
- /74/ Moiseev, J.J., Ber.Akad.Wiss.UDSSR, 133, 377 (1960)
- /75/ Nabor und Smith, I.E.C., 45, 1272 (1953)
- /76/ Nowak, M. und Flock, W., Chem.Tech., 27, 92 (1975)
- /77/ Panthel, G., Privatmitteilung
- /78/ Perry, J.H., (editor) "Chemical Eng.Handbook", 4th ed. (1963)
- /79/ Petersen, E.E., "Chemical Reaction Analysis" (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc. 1965)
- /80/ Petersen, E.E., "C.E.Sc. 17, 987 (1962)
- /81/ Podolski, W.F. und Young, G.K., I.E.C., Process Des.Develop., 13, 415 (1974)
- /82/ Programmbibliothek im Institut für Technische Chemie I, FAU Erlangen
- /83/ Ramaker, B.L., Smith, C.L. und Murrill, P.W., I.E.C., Fund, 2, 28 (1970)
- /84/ Ravimohan, A.L., Chen, W.H. und Seinfeld, J.H., Can.Journal Chem. Engng., 48, 420 (1970)
- /85/ Rosenbrock, H.H. und Storey, C., "Computational Techniques for Chemical Engineers" (New York: Pergamon Press, 1966)
- /86/ Sacharian, S., Chem.Techn., 20, Oktober (1968)
- /87/ Satterfield, C.N. und Sherwood, T.K., "The Role of Diffusion in Catalysis", (Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1963)
- /88/ Schilson, R.E. und Amundson, N.R., C.E.Sc., 13, 226 (1961)
- /89/ Schlünder, E.U., "Wärme- und Stoffübergang 1, 153/158 (1968)
- /90/ Seinfeld, J.H. und Gavalas, G.R., A.J.Ch.E. Journal, 16, 644 (1970)

- / 91/ Sim Do-Chen und Kraus, M., Collection Czechoslov Chem Commun Vol. 32, 2972 (1967)
- / 92/ Slinko, IV Int.Cong.Cat. Moskau (Symp.III, Paper 2 1968)
- / 93/ Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics" (New York, McGraw-Hill Book Company, Inc. 1956)
- / 94/ Supelco, Inc. "Chromatography Catalog (1973)
- / 95/ Temkin und Pyzhev: Acta Physicochim, UDSSR, 12, 237 (1940)
- / 96/ Theodore, L., "Transport Phenomena for Engineers" (Scranton, International Textbook Company, 1971)
- / 97/ Tinkler, J.D. und Metzner, A.B., I.E.C., 53, 663 (1961)
- / 98/ Tinkler, J.D. und Pigford, R.L., C.E.Sc., 13, 226 (1961)
- / 99/ Thoenes, D.Jr. und Kramers, H., C.E.Sc., 8, 291 (1958)
- /100/ Uhde, Friedrich GmbH, Stoffdatensammlung (1972)
- /101/ Ullmans Eneyklopädie der technischen Chemie, 18. Band (München, Urban u. Schwarzenberg, 1967)
- /102/ U.S.patent 3031 496 (1962)
- /103/ Valstar, J.M., Disertation, Delfet (1969)
- /104/ Valstar, J.M., Bik, J.D. und van den Berg, P.J., Trans.Inst.Chem.Eng. 47, 136 (1969)
- /105/ Vasil'eva, I.B., Gel'bshtein, A.I., Tolstikova, I.N. und Tao Wang-t'iong, Kinetica; Kataliz, 5, 144 (1964)
- /106/ Wagner, C., Chem.Tech. (Berlin) 18, 1, 28 (1945)
- /107/ Walas, S.M., "Reaktion Kinetics for Chemical Engineers" (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1959)
- /108/ Weekman, Vern W. (Jr.) A.I.Ch.E. Journal, 20, 5, 833 (1974)
- /109/ Weisz, P.B. und Hicks, J.S., C.E.Sc., 17, 265 (1962)
- /110/ Weisz, P.B. und Prater, C.D., Advances in Catalysis, VI (New York, Academic Press, 1954)

- /111/ Weisz, P.B. und Prater, C.D., Phys.Chem., 11, 1, (1957)
- /112/ Weller, A.I.Ch.E. Journal, 2, 59 (1956)
- /113/ Yagi, S. und Kunii, D., Int.Dev.in Heat Trsf., IV, 750 (1961)
- /114/ Yagi, S., Kunii, D. und Wakao, N., Int.Dev. in Heat Trsf., IV, 742 (1961)
- /115/ Yagi, S. und Wakao, N., A.I.Ch.E. Journal, 5, 1, 79 (1959)
- /116/ Yamada, N., Nippon Kagaku Zasshi, 78, 252 (1957)
- /117/ Yang, K.H. und Haugen, O.A., C.E.P., 48, 146 (1950)
- /118/ Young, L.C. und Finlayson, B.A., I.E.C.Fundam., 12, 4 (1973)
- /119/ Zehner, P., Dissertation, Karlsruhe (1972)

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die finanzielle Unterstützung während dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Hofmann danke ich für die Idee zu dieser Arbeit und für die großzügige fachliche und organisatorische Unterstützung.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Ing. habil. G. Emig für seine wertvolle und besonders engagierte Betreuung.

Weiterhin möchte ich den Herren Schneider, Scheler, Roth und Richter für ihre Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlage danken.

Herrn und Frau Gerhard und Frau Schwarz schulde ich für die Schreibaarbeit und die Anfertigung der Zeichnungen herzlichen Dank.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Frau die tiefste Dankbarkeit für ihre unerschöpfliche Geduld sowie ihre Aufmunterung zum Ausdruck bringen.

Lebenslauf

- 16.06.1946 geb. in Kairo/Ägypten.
Vater : Mohamed Ahmed El-Sawi, Diplomkaufmann
Mutter : Amina Shokri, Diplompädagogin.
- 1951-1955 Primärschule, El-Monira, Kairo/Ägypten.
- 1955-1959 El-Orman Muster-Vorbereitungsschule, Giza/Ägypten
anschl. Edadiia-Prüfung "Mittlere Reife".
- 1959-1962 El-Orman Muster-Oberschule, Giza/Ägypten.
- Juni 1962 Allgemeine Reifeprüfung (wiss. Abteilung).
- 1962-1967 Studium an der Kairo Universität (Faculty of Engineering), Giza/Ägypten.
- August 1967 B.Sc.-Prüfung (Chem. Ing. Wesen), Kairo Univ.
- 1967 wissenschaftlicher Mitarbeiter am National Research Center, Pilot Plant Laboratory, Giza/Ägypten.
- 1968 wissenschaftlicher Assistent, National Research Center.
- 1968-1971 Militärdienst.
- Oktober 1970 M.Sc.-Prüfung (Chem. Ing. Wesen), Kairo Univ.
- April 1972 DAAD-Stipendium zum Weiterstudieren in der BRD.
- seit
2.10.1972 Doktorand am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl mit Forschungslaboratorium Prof. Dr. H. Hofmann.

